Magnetische und spektroskopische Untersuchungen in den Systemen UO_2-ThO_2-O_2, UO_2-CeO_2-O_2 und BaO-UO_2-O_2

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Rüdiger Braun
aus Gunzenhausen/Mittelfranken

1971

Magnetische und spektroskopische Untersuchungen in den Systemen UO_2-ThO_2-O_2, UO_2-CeO_2-O_2 und BaO-UO_2-O_2

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Rüdiger Braun
aus Gunzenhausen/Mittelfranken

1971

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung:	15. Juli 1971
Dekan:	Professor Dr. E. Bayer
1. Berichterstatter:	Dr. S. Kemmler–Sack, Univ.Dozentin
2. Berichterstatter:	Professor Dr. W. Rüdorff

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Walter R ü d o r f f ,

der mich zu dieser Arbeit anregte, möchte ich für seine freundliche Unterstützung und Förderung herzlich danken.

Frau Dr. Sibylle Kemmler-Sack

schulde ich Dank für die Betreuung dieser Arbeit, für zahlreiche Ratschläge und wertvolle Diskussionen.

I N H A L T S Ü B E R S I C H T

Seite

Teil A

Magnetische und spektroskopische Untersuchungen im System UO_2-ThO_2-O_2 1

1. EINLEITUNG 2

2. Das System UO_2-ThO_2 5
   2.1. Darstellung 5
   2.2. Röntgenuntersuchungen 5

3. Das System $UO_{2,5}$-ThO_2 8
   3.1. Darstellung und Analyse 8
   3.2. Röntgenuntersuchungen 9

4. Mischkristalle im System $(U_{1-x}Th_x)O_{2,25}$ mit $o \leq x \leq o,5$ 14
   4.1. Darstellung, Gitterkonstanten und Homogenitätsbereich 14

5. Mischkristalle im System $UO_{2,25}$-ThO_2 16
   5.1. Darstellung und Gitterkonstanten 16

6. Phasendiagramm der unter 1. - 5. dargestellten Präparate 16

7. Magnetische Messungen im System $UO_{2,5}$-ThO_2 16

8. Zur Konstitution von U_4O_9 2o

9. Spektroskopische Untersuchungen 23
   9.1. Spektroskopische Untersuchungen im System UO_2-ThO_2 23
   9.2. Spektroskopische Untersuchungen an $(U_{o,5}Th_{o,5})O_{2,25}$ und den Mischkristallen mit ThO_2 27
   9.3. Spektroskopische Untersuchungen an $UO_{2,25}$ 32

Seite

Teil B

Magnetische und spektroskopische Untersuchungen im System UO_2-CeO_2-O_2 34

1. Das System $(U_xCe_{1-x})O_{2,oo}$ 35
   1.1. Zusammenfassung der bisherigen Untersuchungsergebnisse 35
   1.2. Darstellung und Gitterkonstanten 37
   1.3. Magnetische Messungen 41
   1.4. Diskussion der magnetischen Messungen 45
      1.4.1. Berechnung der magnetischen Suszeptibilitäten im System $(U_xCe_{1-x})O_{2,oo}$ für die beiden Ladungsverteilungen U(IV)/Ce(IV) bzw. U(V)/Ce(III) 45
      1.4.2. Diskussion der experimentellen Suszeptibilitäten 49
   1.5. Spektroskopische Untersuchungen 5o
      1.5.1. Diskussion der spektroskopischen Untersuchungen 53

2. Das System $(U_xCe_{1-x})O_{2-y}$ 58
   2.1. Bisherige Untersuchungen 58
   2.2. Darstellung und Gitterkonstanten 59
   2.3. Spektroskopische Untersuchungen an zweiphasigen Präparaten im System $(U_xCe_{1-x})O_{2-y}$ und ihre Diskussion 61

3. Das System $UO_{2,5}$-CeO_2 63
   3.1. Darstellung, Analyse und röntgenographische Untersuchungen 63

4. Das System $UO_{2,25}$-CeO_2 67
   4.1. Darstellung und Analyse 67
   4.2. Gitterkonstanten und Phasenverhältnisse 67

5. Rhomboedrische Phasen im System UO_2-CeO_2-O_2 74
   5.1. Darstellung, Phasengrenzen und Gitterkonstanten 74
   5.2. Betrachtungen zur Struktur der rhomboedrischen Phasen 81

Seite

6. Magnetische Messungen im System $UO_{2,5}$-CeO_2 84
   6.1. Messungen und Auswertung 84
   6.2. Diskussion der magnetischen Messungen 88

7. Spektroskopische Untersuchungen in den Systemen $UO_{2,5}$-CeO_2 ; $UO_{2,25}$-CeO_2 sowie der rhomboedrischen Phasen 88
   7.1. Das optische Verhalten der Mischkristalle im System $UO_{2,5}$-CeO_2 88
   7.2. Spektroskopische Untersuchungen im System $UO_{2,25}$-CeO_2 92
   7.3. Spektroskopische Untersuchungen an rhomboedrischen Mischkristallen 95

8. Das System U_3O_8-CeO_2 97
   8.1. Darstellung und Gitterkonstanten 97
   8.2. Spektroskopische Untersuchungen 98

9. Vergleich der Systeme UO_2-ThO_2-O_2 und UO_2-CeO_2-O_2 1o2

Teil C

Magnetische und spektroskopische Untersuchungen im System BaO-UO_2-O_2 1o6

1. EINLEITUNG 1o7

2. Darstellung, Gitterkonstanten und Analyse von Mischkristallen im System BaO-UO_2-O_2 1o9
   2.1. Versuche zur Darstellung von $BaUO_3$ 1o9
      2.1.1. Reduktion von $BaUO_4$ im H_2-Strom 1o9
      2.1.2. Umsetzung von $BaCO_3$ und UO_2 111
      2.1.3. Reduktion von Zersetzungsprodukten aus Bariumnitrat und Uranylnitrat 112
   2.2. Perowskitphasen im System BaO-UO_2-O_2 mit 5o - 66,7 Mol% BaO 115
      2.2.1. Umsetzung von $BaCO_3$ mit UO_2 im Wasserstoffstrom 116
      2.2.2. Reduktion der Zersetzungsprodukte von Bariumnitrat und Uranylnitrat 118

Seite

2.2.3. Zersetzung von $Ba_2U(C_2O_4)_4 \cdot 9\ H_2O$ im Wasserstoffstrom 119

2.2.3.1. Darstellung ternärer Barium-Uranoxide mit einem Ba:Uranverhältnis von 2 : 1 119

2.2.3.2. Kinetische Untersuchungen zur Zersetzung von $Ba_2U(C_2O_4)_4 \cdot 9\ H_2O$ im Wasserstoffstrom 121

3. Diskussion der Phasenverhältnisse im System $BaO-UO_2-O_2$ im Bereich von 5o - 66,7 Mol% BaO 123

4. Magnetische Messungen 128

4.1. Magnetische Messungen an $Ba_2(Ba_{o,67}U_{1,33})O_6 = Ba_2UO_{4,5}$ 128

4.2. Magnetische Messungen an $BaUO_{3+x}$ und $Ba_2(Ba_{o,1}U_{o,9})O_{3+x}$ 132

4.2.1. Auswertung der Meßergebnisse 132

4.2.2. Diskussion der $\chi_{U^{4+}}$-Werte 136

5. Spektroskopische Untersuchungen 143

5.1. Spektroskopische Untersuchungen an $Ba_2(Ba_{o,67}U_{1,33})O_6 = Ba_2UO_{4,5}$ 143

5.2. Spektroskopische Untersuchungen an $Ba_2(Ba_{o,67-x}U_{1,33+x})O_{6+y}$ und $BaUO_{3+x}$ 146

EXPERIMENTELLER TEIL 15o

1. Darstellung der Ausgangsverbindungen 15o

1.1. UO_3 15o

1.2. UO_2 15o

1.3. U_3O_8 15o

1.4. $U(C_2O_4)_2 \cdot 6\ H_2O$ 151

1.5. $K_4U(C_2O_4)_4 \cdot 5\ H_2O$ 151

1.6. $Ba_2U(C_2O_4)_4 \cdot 9\ H_2O$ 152

1.7. ThO_2 , CeO_2 152

1.8. Ce_2O_3 152

Seite

2. Darstellung von Verbindungen im System $(BaO)_xUO_{2+y}$ durch Reduktion von Zersetzungsprodukten aus Uranylnitrat und Bariumnitrat 153

3. Versuche zur Darstellung von Mischkristallen im System $(U_xCe_{1-x})O_2$ unter Verwendung von U_3O_8 , Ce_2O_3 und CeO_2 154

4. Analysenmethoden 154
   4.1. Bestimmung der Oxydationsstufe 154
   4.2. Bariumbestimmung 155
   4.3. Dichtebestimmung 156

5. Magnetische Messungen 157

6. Spektroskopische Untersuchungen 158

LITERATURVERZEICHNIS 167

Teil A

Magnetische und spektroskopische Untersuchungen im System UO_2-ThO_2-O_2

1. EINLEITUNG

Im System Uran-Sauerstoff bilden sich eine Reihe von Oxiden, die das Uran in den Wertigkeitsstufen +4 bis +6 enthalten. Um die teilweise recht komplizierten Phasenverhältnisse in diesem System verstehen zu können, ist sowohl die Kenntnis der Ladungsverteilung als auch die der Koordinationsverhältnisse für das Uran erforderlich. Neben analytischen und röntgenographischen Methoden sowie Neutronenbeugungsuntersuchungen bieten sich zum Studium dieser Parameter besonders die magnetischen und spektroskopischen Eigenschaften der Oxide an.

Da nun zahlreiche Untersuchungen[1-32] an Verbindungen des vier- und fünfwertigen Urans gezeigt haben, daß sowohl das optische Verhalten als auch der Magnetismus zur Bestimmung der Wertigkeit und der Koordinationszahl geeignet sind, sollten diese Eigenschaften beider Ionen an den Uranoxiden studiert werden.

Gegenstand der Untersuchung waren damit neben dem im Fluoritgitter kristallisierenden UO_2 auch das Doppeloxid $UO_{2,25} = U_4O_9$. Die ebenfalls kubische Struktur dieses Oxids leitet sich vom UO_2 ab. Aus Dichtemessungen[33] geht hervor, daß der zusätzliche Sauerstoff auf Zwischengitterplätzen eingebaut wird. Während das Urangitter intakt bleibt, ändert sich dabei die Anordnung der Ionen im Sauerstoffgitter, sodaß die Elementarzelle vergrößert wird und mindestens 64 Fluoritunterzellen enthält. Eine eindeutige Bestimmung der Sauerstofflagen gelang bisher weder durch Röntgen-[33-37] noch durch Elektronen-[38-41] und Neutronenbeugung[42-46], sodaß auch nicht entschieden werden konnte, ob U_4O_9 als $U_2O_5 \cdot 2\,UO_2$ oder als $3\,UO_2 \cdot UO_3$ aufzufassen ist. Das Studium der spektroskopischen und magnetischen Eigenschaften läßt jedoch eine Klärung dieser Frage erhoffen. Um dabei eine möglicherweise vorhandene und bei den Messungen störende Elektronenwechselwirkung auszuschalten, war weiterhin von Interesse, auch die Mischkristalle

mit dem im Fluoritgitter kristallisierenden, diamagnetischen und im interessierenden Spektralbereich nicht absorbierenden ThO_2 zu studieren.

Ein weiterer Teil der Untersuchungen ist der Frage gewidmet, inwieweit es gelingt, das unter normalen Bedingungen nicht existente Diuranpentoxid U_2O_5 durch Einbau in ThO_2 zu stabilisieren.
Im folgenden sollen daher die bisherigen Untersuchungsergebnisse im System UO_2-ThO_2-O_2 kurz zusammengefaßt werden.

Das System UO_2-ThO_2-O_2 wurde von verschiedenen Arbeitskreisen studiert[24)25)47-57)]. Neuere, sorgfältige Untersuchungen von Mischkristallen mit einem Metall : Sauerstoffverhältnis > 2 liegen durch ANDERSON et al.[55)] sowie COHEN und BERMAN[53)] vor.

Während die Oxydation des reinen UO_2 bei niedrigen Temperaturen zum metastabilen Oxid $U_3O_7 = UO_{2,33}$ führt, das unter Luftausschluß bereits oberhalb von 500°C wieder in UO_2, U_3O_8 und U_4O_9 zerfällt[58)], sind die Angaben über die Oxide von UO_2-ThO_2-Mischkristallen widersprüchlich:
ANDERSON et al.[55)] konnten UO_2-ThO_2-Mischkristalle mit Urangehalten > 50 % an der Luft zwischen 180° und 600°C unter Erhalt der kubischen Struktur bis zur Zusammensetzung $(U_xTh_{1-x})O_{2,31-2,35}$ oxydieren. Thermogravimetrische Untersuchungen von FURUYA[56)] bestätigen diese Ergebnisse. Einige der so erhaltenen Proben wurden bei Temperaturen zwischen 800° und 900°C in evakuierten Quarzampullen erhitzt und blieben dabei einphasig und kubisch. Eine Oxydation der Proben über die Zusammensetzung $MeO_{2,35}$ hinaus ergab neben einer kubischen Phase eine Phase B, die orthorhombisch wie U_3O_8 zu indizieren war. Bemerkenswert an diesen Ergebnissen ist, daß die thoriumhaltigen Präparate selbst bei 900°C nicht zerfallen, während $U_3O_7 = UO_{2,33}$ nur unterhalb 500°C stabil ist.
COHEN und BERMAN[53)] oxydierten UO_2-ThO_2-Mischkristalle an der Luft oder im Wasserdampf bzw. in H_2O-O_2-Gemischen zwischen 500° und 132o°C. Sie erhielten bei Urangehalten > 50 % nur bis zur Zusammensetzung $(U_xTh_{1-x})O_{2,20}$ homogene, kubisch

kristallisierende Präparate. Bei weiterer Oxydation trat neben einer kubischen Phase auch U_3O_8 auf. Durch Extrapolation wurde errechnet, daß diese kubische Phase, die im Gleichgewicht mit U_3O_8 steht, die Zusammensetzung $(U_xTh_{1-x})O_{2,25}$ besitzt.
Ebenso wurden von beiden Arbeitskreisen auf der uranarmen Seite (Urangehalt < 5o %) unterschiedliche Ergebnisse gefunden. Während ANDERSON et al.[55] diese Mischkristalle bei 45o° bis 6oo°C mit NO_2 (1 Atm. Druck) oder O_2 (15o Atm. Druck) unter Erhalt der kubischen Struktur das Uran bis zu Oxydationsstufen zwischen 5,39 und 5,46 oxydieren konnten, erhielten COHEN und BERMAN[53] bei der Reaktion mit H_2O-O_2-Gemischen bei 132o°C nur Oxydationsgrade des Urans von 5,o1 (4o % Uran), 5,o7 (3o % Uran) und 4,9o (1o % Uran).

Ein Vergleich der Untersuchungsergebnisse zeigt, daß beide Arbeitskreise bei der Oxydation von UO_2-ThO_2-Mischkristallen mit Urangehalten < 5o % stets einphasige Präparate erhielten. Die unterschiedlichen Resultate in dem dabei erreichten Metall : Sauerstoffverhältnis sind wahrscheinlich auf die sehr verschiedenen Reaktionsbedingungen (Temperatur, Oxydationsmittel) zurückzuführen.
Die hier erneut durchgeführte Untersuchung des Systems UO_2-ThO_2-O_2 beschränkt sich auf Temperaturen oberhalb 1ooo°C.

Für die beabsichtigten magnetischen und spektroskopischen Untersuchungen erschien es weiterhin wünschenswert, Präparate mit definiertem Oxydationsgrad darzustellen. Daher wurde hier nicht der Weg der Oxydation von UO_2-ThO_2-Mischkristallen beschritten, bei dem man es meist nicht in der Hand hat, einen bestimmten Oxydationsgrad zu erhalten, sondern die Präparate wurden durch Umsetzung von U_3O_8 und UO_2 mit ThO_2 in einem dem gewünschten Oxydationsgrad entsprechenden Verhältnis in evakuierten Quarzampullen dargestellt.

Schließlich war von Interesse, auch die Mischkristalle aus der Reihe UO_2-ThO_2 erneut zu untersuchen, um die von GRUEN[57] veröffentlichten spektroskopischen Untersuchungen auch auf den Bereich von 14 ooo - 4 ooo cm^{-1} auszudehnen und somit über genügend Vergleichsmaterial für die optischen Eigenschaften von U(IV) in einem Fluoritgitter verfügen zu können.

2. Das System UO_2-ThO_2

2.1. Darstellung

Lösungen, die bekannte Mengen Uranylnitrat und Thoriumnitrat enthielten, wurden mit Ammoniak versetzt. Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wurde im Wasserstoffstrom bei 1000°C reduziert. Das Reduktionsprodukt wurde im Hochfrequenzofen bei 1300°C so lange erhitzt, bis der Druck $< 10^{-4}$ Torr war (etwa 10 Stunden).

2.2. Röntgenuntersuchungen

Von allen Präparaten wurden Zählrohraufnahmen mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung angefertigt. Die Gitterkonstanten der kubischen Mischkristalle sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Werte liegen im Rahmen der Meßgenauigkeit von $\pm 0{,}003$ Å auf einer Vegardschen Geraden (siehe Abb. 1). UO_2 und ThO_2 bilden also, wie bereits von anderen Autoren[24)25) 47-49)] festgestellt, eine lückenlose Mischkristallreihe.

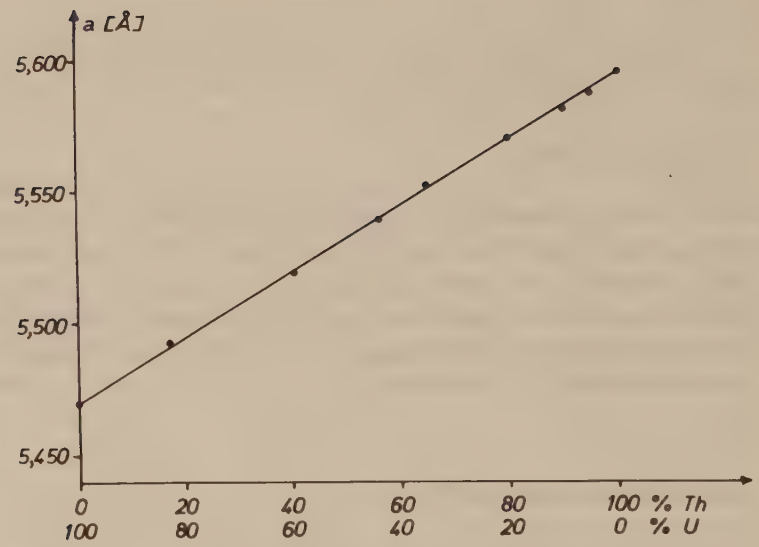


Abbildung 1 : Gitterkonstanten im System UO_2-ThO_2

Tabelle 1

Gitterkonstanten im System UO_2-ThO_2

Nr.	Zusammensetzung	Gitterkonst. [Å]	Farbe
	UO_2	$5,47_0$	braun
B27 red.	$(U_{0,833}Th_{0,167})O_{2,00}$	$5,49_3$	schwarz
B 4	$(U_{0,6}Th_{0,4})O_{2,00}$	$5,51_9$	olivgrün
B 1	$(U_{0,44}Th_{0,56})O_{2,00}$	$5,53_9$	olivgrün
B 3	$(U_{0,375}Th_{0,625})O_{2,00}$	$5,55_2$	gelbgrün
B 6	$(U_{0,2}Th_{0,8})O_{2,00}$	$5,56_9$	helles gelbgrün
B 7	$(U_{0,1}Th_{0,9})O_{2,00}$	$5,58_0$	schwach gelbgrün
B 8	$(U_{0,05}Th_{0,95})O_{2,00}$	$5,58_6$	helles graugrün
	ThO_2	$5,59_4$	weiß

Als Beispiel ist die Auswertung der Zählrohraufnahme von $(U_{o,2}Th_{o,8})O_{2,oo}$ in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2

Röntgeninterferenzen von $(U_{o,2}Th_{o,8})O_{2,oo}$ Präparat B 6

$a = 5,56_9 \pm o,oo3$ Å

Zählrohraufnahme mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung

	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 1o^3$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 1o^3$ ber.	hkl	Int. x)
	13,9o	57,7	57,5	(111)	1oo
	16,1o	76,9	76,7	(200)	47
	23,o7	153,5	153,4	(220)	74
	27,355	211,2	21o,9	(311)	78
	28,67	23o,2	23o,o	(222)	19
	33,64	3o6,9	3o6,7	(400)	15
α_1	37,o95	363,8	363,6	(331)	4o
α_2	37,2	365,5	365,4		
α_1	38,22	382,7	383,8	(420)	31
α_2	38,33	384,6	384,6		
α_1	42,67	459,4	459,3	(422)	34
α_2	42,8o5	461,7	461,6		
α_1	45,945	516,5	516,7	(511/333)	37
α_2	46,12	519,5	519,3		

x) bezogen auf (111) = 1oo

3. Das System $UO_{2,5}$-ThO_2

Die Mischkristallreihe $(U^V_{0,5}Th_{0,5})O_{2,5}$-$ThO_2$ bzw. $(U^V_{0,5-x}Th_{0,5+x})O_{2,25-x/2}$ mit Uran ausschließlich in der Oxydationsstufe +5 .

3.1. Darstellung und Analyse

Die Präparate wurden durch Umsetzung von U_3O_8 und UO_2 im Verhältnis 1 : 1 mit ThO_2 in abgeschmolzenen, evakuierten Quarzampullen gewonnen. Sie enthielten somit nach dem Ansatz das gesamte Uran in der Oxydationsstufe +5,oo . Alle Proben wurden zunächst in einer Quarzampulle während drei Tagen unter langsamer Temperatursteigerung von 6oo° auf 1ooo°C erhitzt. Danach wurde verrieben, erneut eingeschmolzen und 18 Stunden bei 11oo°C geglüht.

Eine analytische Bestimmung des U:Th-Verhältnisses erübrigte sich, da dieses durch die Einwaage festgelegt war und flüchtige Verbindungen in dem System U-Th-O_2 bei den hier gewählten Reaktionstemperaturen nicht auftreten.

Auch der Oxydationsgrad des Urans ist durch das vorgegebene Verhältnis UO_2 : U_3O_8 festgelegt. Zwar besteht die Möglichkeit, daß bei den Reaktionstemperaturen von 1ooo - 11oo°C Sauerstoff abgegeben wird, aber da das Volumen der Quarzampulle nur ca. 2-3 cm^3 beträgt, ist bei Einwaagen von ca. 1-2 g Uranoxiden eine Änderung des Oxydationsgrades durch die O_2-Abgabe um höchstens o,1 möglich, wenn man annimmt, daß der O_2-Druck nach der Umsetzung 1 atm in der Ampulle beträgt. Aber beim Abkühlen der Probe wird der Sauerstoff zum allergrößten Teil wieder aufgenommen und damit der ursprüngliche Oxydationsgrad wieder erreicht. Da in den Ampullen nach der Umsetzung stets Unterdruck herrschte, kann der Sauerstoffverlust nur minimal sein. Trotzdem wurden zur Kontrolle Oxydationsgradbestimmungen durchgeführt.

Der Sauerstoffgehalt wurde durch Auflösen der Probe in einer überschüssigen, schwefelsauren Lösung von Ce(IV)-sulfat und Rücktitration mit einer Fe(II)-sulfatlösung bestimmt. Diese Methode ist allerdings nur auf Präparate mit 4o % und mehr

Uran anwendbar, da bei geringeren Urangehalten keine Lösung in Ce(IV)-sulfat erreicht werden kann. Selbst die Proben, die 40 % Uran enthalten, lösen sich erst nach mehreren Tagen, und die Bestimmung ist dementsprechend ungenau. Bei den Mischkristallen, die magnetisch gemessen werden sollten, wurde deshalb der Oxydationsgrad zusätzlich durch Reduktion im Wasserstoffstrom und Messung der dabei entstandenen Wassermenge mit Hilfe der von Herrn Dr. Krug[x] im hiesigen Laboratorium entwickelten Gasdetektionsmethode (GDM) überprüft[xx]. Es wurden nur solche Präparate untersucht, deren Oxydationsgrad im Rahmen der analytischen Genauigkeit mit der angegebenen Zusammensetzung übereinstimmt.

3.2. Röntgenuntersuchungen

Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung, die Gitterkonstanten, Farben und der Oxydationsgrad sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

---

x) Herrn Dr. D.Krug sei an dieser Stelle auch für die im folgenden beschriebenen von ihm durchgeführten Untersuchungen sehr herzlich gedankt.

xx) In der englischen Literatur auch als Gas effluent analysis (GEA) bekannt.

Tabelle 3

Phasenverhältnisse im System $UO_{2,5}$-ThO_2

Nr.	Zusammensetzung	Gitterkonst. [Å]	Farbe	Oxydationsgrad (gef.)
	$UO_{2,5}$	kub.Phase: $a=5,43_9$ ($UO_{2,25}$) + viel U_3O_8	schwarz	
B1o	$(U_{o,8}Th_{o,2})O_{2,4o}$	kub.Phase: $5,47_o$ viel U_3O_8	schwarz	
B14a	$(U_{o,6}Th_{o,4})O_{2,3o}$	$5,48_9$ enthält U_3O_8	schwarz	5,o2
B17	$(U_{o,55}Th_{o,45})O_{2,275}$	kub.Phase: $5,49_2$ enthält U_3O_8	schwarz	5,o1
B 9	$(U_{o,5}Th_{o,5})O_{2,25}$	$5,49_4$	dunkelolivgrün	5,o1
B52	$(U_{o,5}Th_{o,5})O_{2,25}$	$5,49_7$	dunkelolivgrün	4,99
B11b	$(U_{o,4}Th_{o,6})O_{2,2o}$	$5,51_3$	dunkelolivgrün	
B12	$(U_{o,3}Th_{o,7})O_{2,15}$	$5,53_5$	olivgrün	
B12a	$(U_{o,3}Th_{o,7})O_{2,15}$	$5,53_5$	olivgrün	
B13	$(U_{o,2}Th_{o,8})O_{2,1o}$	$5,55_5$	olivgrün	
B2o	$(U_{o,2}Th_{o,8})O_{2,1o}$	$5,56_o$	olivgrün	
B15	$(U_{o,1}Th_{o,9})O_{2,o5}$	$5,57_5$	ockergrün	
B15a	$(U_{o,1}Th_{o,9})O_{2,o5}$	$5,57_7$	ockergrün	
B16	$(U_{o,o5}Th_{o,95})O_{2,o25}$	$5,58_5$	ocker	
	ThO_2	$5,59_4$	weiß	

Proben die 5o % und weniger Uran enthalten, sind homogen und kubisch. Mit wachsendem ThO_2-Gehalt tritt eine Farbaufhellung über olivgrün nach ockerfarben auf.
Oberhalb 5o Mol% Uran sind die Präparate nicht mehr einphasig. Sie enthalten neben einer kubischen Phase in steigendem Maße eine zweite Phase, die als U_3O_8 (Rundle-Phase) identifiziert werden konnte.

Die Phasengrenze liegt also bei der Zusammensetzung $(U_{0,5}Th_{0,5})O_{2,25}$. Nach den magnetischen (siehe S. 20) und spektroskopischen (siehe S. 32) Untersuchungen kann U_4O_9 = $UO_{2,25}$ als $(U^{V}_{0,5}U^{IV}_{0,5})O_{2,25}$ aufgefaßt werden. Da UO_2 und ThO_2 eine lückenlose Mischkristallreihe bilden, ist zu erwarten, daß auch in U_4O_9 das gesamte U(IV) durch Thorium ersetzt werden kann. Die kubischen Präparate im System $UO_{2,5}$-ThO_2 können somit als Mischkristalle zwischen der zum $UO_{2,25}$ = $(U^{V}_{0,5}U^{IV}_{0,5})O_{2,25}$ analogen Verbindung $(U^{V}_{0,5}Th_{0,5})O_{2,25}$ und ThO_2 entsprechend $(U^{V}_{0,5-x}Th_{0,5+x})O_{2,25-x/2}$ mit $0 \leq x \leq 0,5$ beschrieben werden. In dieser Mischkristallreihe nehmen, wie Abbildung 2 zeigt, die Gitterkonstanten von $5,49_4$ Å für $(U_{0,5}Th_{0,5})O_{2,25}$ bis auf $5,59_4$ Å für das reine ThO_2 zu. Die Werte liegen innerhalb der Fehlergrenze auf einer Vegardschen Geraden. Durch Extrapolation auf 100 % Uran enthält man für das nicht existente "kubische $UO_{2,5}$" eine Gitterkonstante von $5,39_5$ Å (vgl. Abb. 2). Ein solcher Wert ist auch zu erwarten, da die Zelldimensionen von $UO_{2,25}$ = $(U^{V}_{0,5}U^{IV}_{0,5})O_{2,25}$ mit $5,43_9$ Å bereits deutlich kleiner sind als die von UO_2 ($5,47_0$ Å). Das hypothetische "$UO_{2,5}$", das allein das im Vergleich zu U(IV) (r = 0,97 Å) kleinere U(V) (a = 0,76 Å) [59] enthält, sollte deshalb, wie die Untersuchungen auch bestätigen, noch kleinere Gitterparameter besitzen.

Die Indizierung von $(U_{0,5}Th_{0,5})O_{2,25}$ bringt Tabelle 4 .

Die Mischkristallreihe zwischen $(U^{V}_{0,5}Th_{0,5})O_{2,25}$ und ThO_2 , in der U(V) durch Th(IV) ersetzt wird, ist insofern bemerkenswert, als ein Ersatz von U(V) durch U(IV) im $UO_{2,25}$ nicht möglich ist, da zwischen $UO_{2,25}$ und $UO_{2,00}$ oberhalb 500°C keine Mischkristalle existieren.

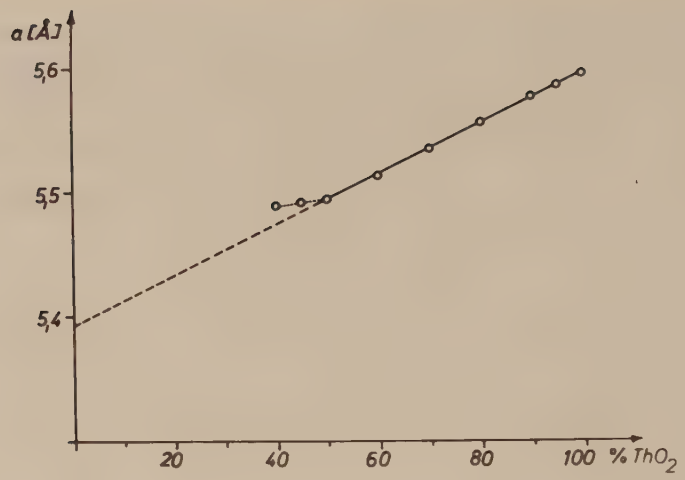


Abbildung 2 : Gitterkonstanten im System $(U_{0,5}Th_{0,5})O_{2,25}$-$ThO_2$

Tabelle 4

Röntgeninterferenzen von $(U_{0,5}Th_{0,5})O_{2,25}$ Präparat B52
a = $5,49_7$ Å

Zählrohraufnahme mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung

	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ ber.	hkl	Int. x)
	14,09	59,1	59,0	(111)	100
	16,31	78,9	78,7	(200)	49
	$23,38_5$	157,5	157,3	(220)	78
	$27,74_5$	216,7	216,2	(311)	87
	29,06	235,9	235,6	(222)	22
α_1	$34,11_5$	314,5	314,1	(400)	15
α_2	$34,20_5$	316,0	315,7		
α_1	37,66	373,3	373,0	(331)	42
α_2	$37,77_5$	375,3	374,9		

Fortsetzung Tabelle 4 :

	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ ber.	hkl	Int.[x]
α_1	$38,80_5$	392,7	392,7	(420)	31
α_2	38,92	394,6	394,6		
α_1	$43,35_5$	471,3	471,2	(422)	32
α_2	43,48	473,5	473,5		
α_1	$46,72_5$	530,1	530,1	(511/333)	39
α_2	$46,29_5$	532,6	532,7		

x) Bezogen auf (111) = 100

In dem zweiphasigen Gebiet oberhalb 50 % Uran tritt, wie erwähnt wurde, neben einer kubischen Phase die "Rundle"-Phase auf. Da in dieser Phase mit der Zusammensetzung $UO_{2,6}$ das Uran in einer Oxydationsstufe über +5 vorliegt, der Oxydationsgrad des gesamten Präparates aber innerhalb der Fehlergrenze der analytischen Bestimmung bei +5,00 liegt, muß die kubische Phase einen Oxydationsgrad unter +5,00 besitzen und mit steigendem Gehalt an "Rundle"-Phase zunehmende Mengen U(IV) enthalten. Dem entspricht, daß die Gitterkonstante der kubischen Phase im Zweiphasengebiet nicht konstant bleibt, sondern mit steigendem Urangehalt abnimmt. Die im Zweiphasengebiet auftretende kubische Phase muß also einer Mischkristallreihe zwischen $(U^V_{0,5}Th_{0,5})O_{2,25}$ und $UO_{2,25}$ angehören (siehe dazu unter 4.).
Für die Richtigkeit dieser Annahme spricht folgendes:
Die im Präparat B10 in Tabelle 3 für die kubische Phase gefundene Gitterkonstante von 5,470 Å entspricht in der Mischkristallreihe $(U_{0,5}Th_{0,5})O_{2,25}$-$UO_{2,25}$ ein Mischkristall mit der Zusammensetzung $(U_{0,675}Th_{0,325})O_{2,25}$ mit einem Oxydationsgrad des Urans von +4,74 . Bei der Darstellung des Präparates mit der berechneten Zusammensetzung $(U^V_{0,8}Th_{0,2})O_{2,40}$ findet also folgende Disproportionierung statt:

$(U_{0,8}Th_{0,2})O_{2,40} \longrightarrow 0{,}616\ (U_{0,675}Th_{0,325})O_{2,25} + 0{,}384\ UO_{2,64}$

Oxyd.-grad +5,00 Oxyd.-grad +4,74 Oxyd.-grad +5,2

4. Mischkristalle im System $(U_{1-x}Th_x)O_{2,25}$ mit $0 \leq x \leq 0{,}5$

Die Mischkristallreihe von $U_4O_9 = (U^V_{0,5}U^{IV}_{0,5})O_{2,25}$ mit $(U^V_{0,5}Th_{0,5})O_{2,25}$, d.h. Ersatz des 4-wertigen Uran in U_4O_9 durch Th(IV).

4.1. Darstellung, Gitterkonstanten und Homogenitätsbereich

Die Darstellung der Mischkristalle erfolgte in der üblichen Weise durch Glühen von UO_2, U_3O_8 und ThO_2 in abgeschmolzenen Quarzampullen. Sämtliche Präparate im Bereich zwischen $UO_{2,25}$ und $(U_{0,5}Th_{0,5})O_{2,25}$ sind homogen und kristallisieren kubisch. Mit steigendem Thoriumgehalt nimmt die Gitterkonstante zu (vgl. Tabelle 5).

Tabelle 5

Gitterkonstanten im System $(U_{1-x}Th_x)O_{2,25}$ mit $0 \leq x \leq 0{,}5$

Nr.	Zusammensetzung	Oxydationsgrad ber.	Gitterkonst. [Å]
B19	$UO_{2,25}$	4,50	5,439
B22	$(U_{0,833}Th_{0,177})O_{2,25}$	4,60	5,453
B27	$(U_{0,833}Th_{0,177})O_{2,25}$	4,60	5,453
B26	$(U_{0,714}Th_{0,286})O_{2,25}$	4,70	5,467
B25	$(U_{0,625}Th_{0,375})O_{2,25}$	4,80	5,475
B24	$(U_{0,555}Th_{0,445})O_{2,25}$	4,90	5,488
B 9	$(U_{0,500}Th_{0,500})O_{2,25}$	5,00	5,497
B30	$(U_{0,857}Th_{0,143})O_{2,30}$	4,70	5,452 + U_3O_8
B28	$(U_{0,666}Th_{0,334})O_{2,30}$	4,90	5,480 + U_3O_8

Die Werte liegen, wie Abbildung 3 zeigt, auf einer Vegardschen Gerade.

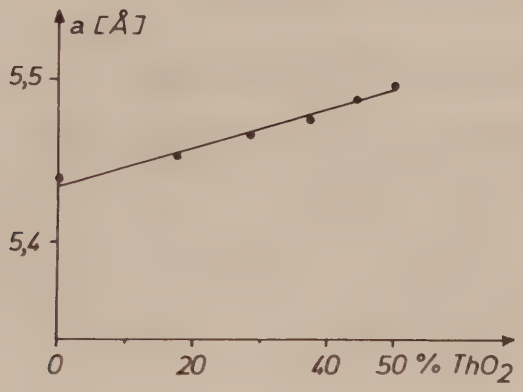


Abbildung 3 : Gitterkonstante im System $(U_{1-x}Th_x)O_{2,25}$ mit $o \leq x \leq o,5$

An dieser Mischkristallreihe läßt sich zeigen, daß die kubische $UO_{2,25} = U_4O_9$-Struktur, auch wenn das U(IV) nur teilweise oder vollständig durch Th(IV) ersetzt ist, eine weitere Oxydation, d.h. Einlagerung von Sauerstoff nicht toleriert. Ebenso wie Präparate der Zusammensetzung $UO_{2,30}$ oberhalb 5oo°C inhomogen sind und aus $UO_{2,25}$ und U_3O_8 bestehen, hat sich auch an zwei Präparaten $(U,Th)O_{2,30}$ mit 14,3 und 33,3 Mol% Th(IV) anstelle von U(IV) das gleiche ergeben. Auch sie enthalten U_3O_8 neben einer kubischen Phase.
Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den Resultaten von COHEN und BERMAN[53], die ebenfalls feststellten, daß die Phasengrenze bei der Zusammensetzung $MeO_{2,25}$ liegt. Allerdings konnten sie diese Präparate nicht rein, sondern nur im Gemisch mit U_3O_8 darstellen.

5. Mischkristalle im System $UO_{2,25}$-ThO_2

Die Mischkristallreihe, in der das vier- und fünfwertige Uran in U_4O_9 durch Th(IV) ersetzt wird.

5.1. Darstellung und Gitterkonstanten

U_4O_9 wurde aus U_3O_8 und UO_2 in der Quarzampulle bei 900°C dargestellt. Die Gitterkonstante des homogenen Präparats ergibt sich in Übereinstimmung mit der Literaturangabe[33] zu $5,43_9$ Å.

Ein Präparat der Zusammensetzung $(U_{0,2}Th_{0,8})O_{2,05}$ (B31) wurde aus UO_2, U_3O_8 und ThO_2 in einer abgeschmolzenen Quarzampulle bei zuletzt 1100°C dargestellt. Die Gitterkonstante läßt sich zu $5,57_9$ Å bestimmen.

6. Phasendiagramm im System UO_2-ThO_2-O_2

Die Zusammensetzung der unter 1. - 5. dargestellten Präparate wurden in einem Phasendiagramm aufgenommen, das gemeinsam mit den Phasenverhältnissen im System UO_2-CeO_2-O_2 auf Seite 102 besprochen wird.

7. Magnetische Messungen im System $UO_{2,5}$-ThO_2

Magnetische Untersuchungen von UO_2-ThO_2-Mischkristallen mit überstöchiometrischem Sauerstoff liegen bereits von DAWSON und ROBERTS[47], sowie GOTO[54] vor. Die von diesen Autoren bestimmten Suszeptibilitäten können jedoch nicht mit den hier durchgeführten magnetischen Untersuchungen verglichen werden, weil das Metall:Sauerstoffverhältnis verschieden ist. Die Angaben von DAWSON et al.[47] beschränken sich auf die Messung bei drei verschiedenen Temperaturen sowie auf drei UO_2-ThO_2-Mischkristalle, die an der Luft zu verschiedenen Oxydationsstufen oxydiert wurden. An Hand der gefundenen Werte stellten die Autoren die Vermutung auf, daß bei durchschnittlichen

Oxydationsgraden zwischen 4 und 5 vier- und fünfwertiges Uran nebeneinander vorliegen. GOTO[54] fand für $(U_xTh_{1-x})O_{2+y}$-Mischkristalle Suszeptibilitäten, die der Beziehung

$$\chi_U = C/(T + \Theta) + A$$

gehorchen. Sie schlossen aus ihren Messungen, daß neben U(IV) sechswertiges Uran gegenwärtig ist.
Ein Mischkristall der Zusammensetzung $(U_{0,5}Th_{0,5})O_{2,25}$ sowie zwei Präparate der Zusammensetzung $(U_{0,4}Th_{0,6})O_{2,20}$ wurden nach der Gouyschen Methode im Temperaturbereich von 1o3 - 453°K magnetisch gemessen. Von $(U_{0,4}Th_{0,6})O_{2,20}$ wurde die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilitäten an zwei Präparaten bestimmt, um die Reproduzierbarkeit der Werte nachzuprüfen. Die auf ein Mol U(V) bezogenen und für den Diamagnetismus korrigierten Werte, $\chi_{U^{5+}\,korr.}$ sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Für die diamagnetische Korrektur wurden folgende von SELWOOD[6o] angegebenen Größen verwendet:

$$U^{5+} : -26 \cdot 1o^{-6}$$
$$Th^{4+}: -26 \cdot 1o^{-6}$$
$$O^{2-} : -12 \cdot 1o^{-6}$$

Tabelle 6

Suszeptibilitäten $\chi_{U^{5+}korr.} \cdot 1o^{+6}$ im System $(U^{V}_{0,5}Th_{0,5})O_{2,25}$-$ThO_2$

Zusammensetzung [°K]	$(U_{0,5}Th_{0,5})O_{2,25}$ B 9	$(U_{0,4}Th_{0,6})O_{2,oo}$ B11b	B34
1o3			1796
123	162o	1578	1649
143	1522	1595	1585
163	142o	1492	1457
183	1328	1397	1358
2o3	124o	131o	128o
223	1174	1232	12o1
243	1144	1181	1123
263	1o76	112o	11o2

Fortsetzung Tabelle 6 :

Zusammensetzung [°K]	$(U_{0,5}Th_{0,5})O_{2,25}$ B 9	$(U_{0,4}Th_{0,6})O_{2,00}$ B11b	B34
283	1o34	1o86	1o66
3o3	99o	1o32	1o23
323	96o	997	981
343	94o	971	954
363	91o	935	931
383	884	911	9o3
4o3	856	889	88o
423	84o	866	855
453	834	83o	83o

Die Übereinstimmung der Messungen an zwei verschiedenen Präparaten gleicher Zusammensetzung B11b und B34 ist befriedigend. Sieht man von den Werten unter 143°K ab, so betragen die Abweichungen weniger als 3 %, meist liegen sie bei 2 %. Die T-Abhängigkeit der reziproken magnetischen Suszeptibilität von Präparat B 9, $(U_{0,5}Th_{0,5})O_{2,25}$ ist in Abbildung 4 im $1/\chi_{Mol}$-T-Diagramm dargestellt. Zum Vergleich wurden die Molsuszeptibilitäten von $(U_{0,5}Y_{0,5})O_2 = YUO_4$ [9)15)] mit aufgenommen.

Wie Abbildung 4 am Beispiel von $(U_{0,5}Th_{0,5})O_{2,25}$ zeigt, ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität ein gekrümmter Kurvenverlauf. Die Meßwerte lassen sich nach der Gleichung $\chi_{Mol} = C/T + A$ auswerten. Die resultierenden C- und A-Werte sind in Tabelle 7 aufgeführt.

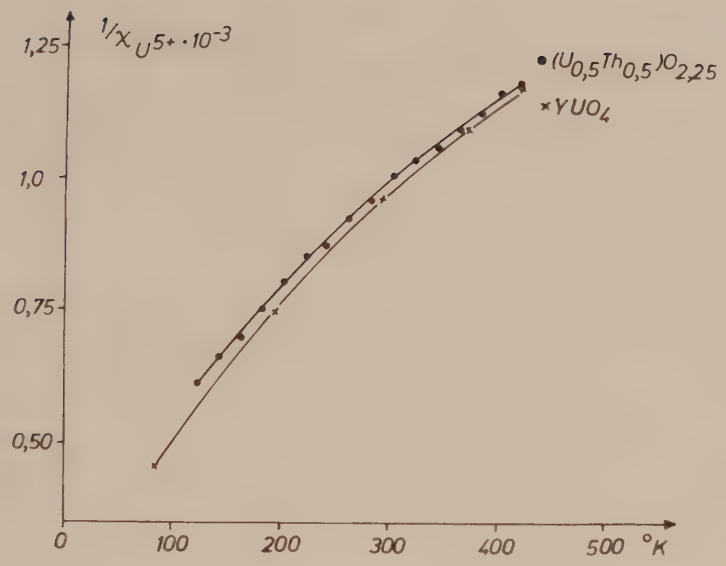


Abbildung 4 : $1/\chi$-T-Diagramm für $(U_{0,5}Th_{0,5})O_{2,25}$ und $(U_{0,5}Y_{0,5})O_{2,00}$

Tabelle 7

C- und A-Werte der nach $\chi = C/T+A$ ausgewerteten magnetischen Suszeptibilitäten im System $UO_{2,5}$-ThO_2 und von $(U_{0,5}Y_{0,5})O_{2,00}$

		C	A
B 9	$(U_{0,5}Th_{0,5})O_{2,25}$	0,16	475
B11b	$(U_{0,4}Th_{0,6})O_{2,20}$	0,18	455
B34	$(U_{0,4}Th_{0,6})O_{2,20}$	0,17	470
	$(U_{0,5}Y_{0,5})O_{2,00}$	0,18	420

Die gefundenen C- und A-Werte stimmen untereinander sowie mit denen von $(U_{0,5}Y_{0,5})O_{2,00}$ [9)15)] befriedigend überein. Es kann somit angenommen werden, daß in $(U_{0,5}Th_{0,5})O_{2,25}$ nur fünfwertiges Uran vorliegt. Die Koordinationsverhältnisse sollten wegen der ähnlichen C-Werte die gleichen wie in $(U_{0,5}Y_{0,5})O_{2,00} = YUO_4$ sein.

8. Zur Konstitution von U_4O_9

Wie eingangs berichtet wurde, kann das Doppeloxid U_4O_9 sowohl als $3\ UO_2 \cdot UO_3$ (I) mit vier- und sechswertigem Uran, als auch als $2\ UO_2 \cdot U_2O_5$ (II) mit U(IV) neben U(V) formuliert werden. Eine Entscheidung zwischen I und II sollte nun auf magnetischem Wege möglich sein, da sich, wie zahlreiche Untersuchungen zeigen, die Eigenschaften von U(IV), U(V) und U(VI) in oxidischer Umgebung charakteristisch unterscheiden: Während UO_2 eine hohe magnetische Suszeptibilität besitzt, deren Temperaturabhängigkeit dem Curie-Weiss'schen Gesetz folgt[24)25)], zeigt UO_3[61)62)] nur einen sehr schwachen Paramagnetismus (TIP). Für alle bislang untersuchten ternären U(V)-oxide ist hingegen charakteristisch, daß weder das Curie'sche noch das Curie-Weiss'sche Gesetz befolgt wird [9)11-17)]. Die $1/\chi$-T-Kurven sind zum Koordinatenursprung hin gekrümmt, sodaß sich im Ganzen ein hyperbelartiger Verlauf ergibt.

Die χ_U5+-Werte lassen sich durch die Gleichung

$$\chi_U5+ = \frac{C}{T} + A$$

wiedergeben.

Mit der Kenntnis dieser unterschiedlichen Verhaltensweisen des Urans in seinen verschiedenen Oxydationsstufen sollte versucht werden, die magnetischen Eigenschaften von U_4O_9 erneut zu deuten, nachdem frühere Interpretationen von anderen Autoren[63-65)] zu keinen eindeutigen Resultaten führten, da sie über ein zu geringes Vergleichsmaterial verfügten.

Die magnetische Suszeptibilität von U_4O_9 wurde Messungen von GOTOO et al.[63)] entnommen, nach deren Angaben die Temperaturabhängigkeit von $\chi_{U_4O_9/2}$ durch folgende Beziehung wiedergegeben werden kann:

$$\frac{\chi_{Mol\ (U_4O_9)}}{2} = 840 \cdot 10^{-6} + \frac{1,060}{T + 55}$$

Die nach dieser Gleichung berechneten Suszeptibilitäten finden sich in Tabelle 8, Spalte 2 .

Aus den an U_4O_9 bestimmten Werten läßt sich für die Formulierung 3 $UO_2 \cdot UO_3$ mit vier- und sechswertigem Uran die auf das U(IV) entfallende Suszeptibilität berechnen, indem die gemessenen Größen nach Abzug des temperaturunabhängigen Paramagnetismus von U(VI) in UO_3 ($128 \cdot 10^{-6}$) [61)62)] durch 3 geteilt werden. Diese $\chi_{U^{4+}}$-Werte finden sich in Tabelle 8, Spalte 4 .

Unter der Annahme der Ladungsverteilung 2 $UO_2 \cdot U_2O_5 = (U^{V}_{0,5}U^{IV}_{0,5})O_{2,25}$ sollten sich die $\chi_{U^{4+}}$-Werte dagegen unter Abzug des U(V)-Anteils ermitteln lassen. Hierzu wurde die Suszeptibilität des isomorphen thoriumhaltigen Oxids $(U^{V}_{0,5}Th_{0,5})O_{2,25}$ bezogen auf 1 Mol U(V) ($\chi_{U^{5+}}$, Spalte 3 in Tabelle 8) verwendet. Die sich auf diese Weise für $\chi_{U^{4+}}$ ergebenden Werte sind in Tabelle 8, Spalte 5 angegeben. Die Temperaturabhängigkeit der $\chi_{U^{4+}}$-Werte für die Möglichkeiten I und II ist in Abbildung 5 im $1/\chi$-T-Diagramm dargestellt.

Da für die Ladungsverteilung 3 $UO_2 \cdot UO_3$ (I) = $(U^{IV}_{0,75}U^{VI}_{0,25})O_{2,25}$ die gleichen $\chi_{U^{4+}}$-Werte zu erwarten sind wie für $(U^{IV}_{0,75}Th_{0,25})O_{2,00}$, wurden in Abbildung 5 auch die Werte von SLOWINSKI und ELIOTT[25)] für $(U_{0,75}Th_{0,25})O_{2,00}$ mit aufgenommen.

Ein Vergleich der beiden Kurven ergibt, daß die nach (I) berechneten Werte nicht den erwarteten geradlinigen Verlauf zeigen. Vielmehr ist die Kurve zum Ursprung hin hyperbelartig gekrümmt und ergibt mit den Werten von $(U_{0,75}Th_{0,25})O_{2,00}$ nur bei sehr tiefen Temperaturen eine befriedigende Übereinstimmung. Bei höheren Temperaturen resultieren dagegen beträchtliche Abweichungen.

Tabelle 8

Vergleichende Darstellung der Suszeptibilitäten von U_4O_9, $(U_{0,5}Th_{0,5})O_{2,25}$ und $(U_{0,5}Th_{0,5})O_{2,00}$

[°K]	U_4O_9 $(\chi_{Mol})/2$	$(U_{0,5}Th_{0,5})O_{2,25}$ $\chi_{U^{5+}}$	U_4O_9 $\chi_{U^{4+}}$ berechnet für $3UO_3 \cdot UO_2$	$2UO_2 \cdot U_2O_5$	$(U_{0,5}Th_{0,5})O_{2,00}$ $\chi_{U^{4+}}$ x
123	6795	162o	4487	5175	5o44
143	6193	1522	4o86	4671	4636
163	57o2	142o	3759	4282	4288
183	5294	1328	3487	3966	399o
2o3	4948	124o	3256	37o8	373o
223	4653	1174	3o59	3479	35o2
243	4397	1144	2889	3253	33oo
263	4173	1o76	2739	3o97	312o
283	3976	1o34	26o8	2942	2959
3o3	38o1	99o	2491	2811	2813
323	3644	96o	2387	2684	2681
343	35o3	94o	2293	2563	2562
363	3376	91o	22o8	2466	2452
383	326o	884	2131	2376	2351
4o3	3154	856	2o6o	2298	2258
423	3o58	84o	1963	2218	2173
453	2927	834	1942	2o98	2o56

x) Werte von SLOWINSKI und ELIOTT[25)]

Die aus der Ladungsverteilung $(U^{V}_{0,5}U^{IV}_{0,5})O_{2,25}$ berechneten $\chi_{U^{4+}}$-Werte gehorchen dem Curie-Weiss'schen Gesetz und stimmen mit der von SLOWINSKI und ELIOTT[25)] ermittelten Suszeptibilität von $(U_{0,5}Th_{0,5})O_{2,00}$ im gesamten Temperaturbereich sehr gut überein (vgl. Abbildung 5 und Tabelle 8, Spalte 5 und 6). Daraus ist zu schließen, daß in U_4O_9 die Ladungsverteilung $2\,UO_2 \cdot U_2O_5$ mit gleichen Teilen an vier- und fünfwertigem Uran vorliegt, wobei das U(V) den gleichen Effekt

der diamagnetischen Verdünnung auf die Suszeptibilität von U(IV) ausübt, wie Th(IV) in den UO_2-ThO_2-Mischkristallen.

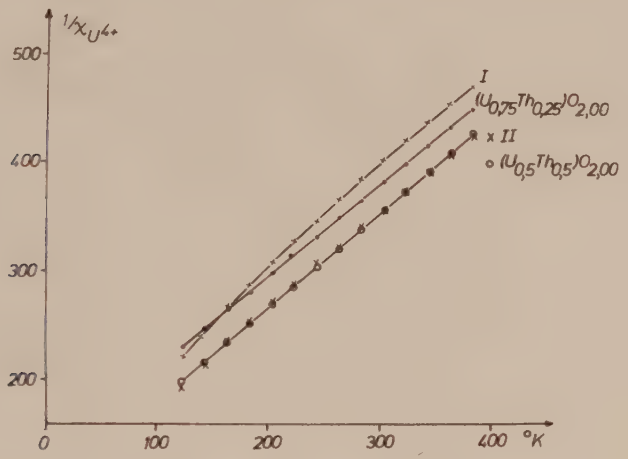


Abbildung 5 : Suszeptibilität $\chi_{U^{4+}}$ des vierwertigen Urans im $1/\chi$-T-Diagramm aus 3 $UO_2 \cdot UO_3$ (I) und 2 $UO_2 \cdot U_2O_5$ (II) im Vergleich mit den Werten von $(U_{0,75}Th_{0,25})O_{2,00}$ und $(U_{0,5}Th_{0,5})O_{2,00}$

9. Spektroskopische Untersuchungen

9.1. Spektroskopische Untersuchungen im System UO_2-ThO_2

Die Reflexionsspektren einiger Vertreter aus der Mischkristallreihe UO_2-ThO_2 sind in Abbildung 6 dargestellt. Die Bandenlage kann Tabelle 6o (siehe experimenteller Teil, S.159) entnommen werden.
Das braune UO_2 (Abbildung 6, oberste Kurve) absorbiert, wie bereits andere Autoren feststellten[57)66)] im sichtbaren Bereich und im nahen UV sehr stark, sodaß sich ein nur wenig

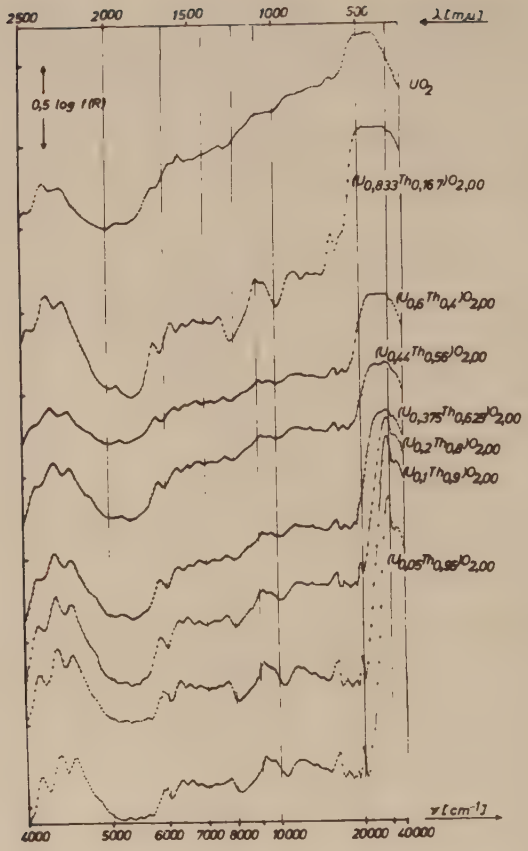


Abbildung 6 : Reflexionsspektren einiger Mischkristalle im System UO_2-ThO_2

differenzierter Absorptionsverlauf ergibt. Dagegen ist nach vorliegenden Untersuchungen das Spektrum im langwelligen Bereich schon deutlich differenzierter und weist eine Anzahl von zum Teil noch unscharfen Maxima auf. Durch Mischkristallbildung mit ThO_2 gelingt es, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von GRUEN[57] im Bereich von 14 285 - 22 222 cm^{-1},

das U(IV)-Spektrum besser aufzulösen (vgl. Abbildung 6).

Eine Gegenüberstellung der in den einzelnen Mischkristallen bestimmten Lage der U(IV)-Banden zeigt, daß sich die Maxima mit wachsendem ThO_2-Gehalt nur wenig verschieben, obwohl in dieser Richtung die Gitterkonstante und damit der U-O-Abstand zunimmt, sodaß die auf das Uran wirkende Ligandenfeldstärke kleiner wird. Eine derartige geringfügige Abhängigkeit der Bandenlage ist nun bei $5f^2$-Systemen auch zu erwarten[18-23)67-69], denn bereits unter dem Einfluß der interelektronischen Wechselwirkung und der Spin-Bahn-Kopplung resultieren für das freie Ion eine Vielzahl von Termen. Wird nun als weitere Störung das Ligandenfeld berücksichtigt, so tritt nun zwar je nach Stärke und Symmetrie eine weitere Termaufspaltung ein. Dieser Effekt liegt jedoch in der gleichen Größenordnung wie die Bandenaufspaltung, die durch die Schwingungsfeinstruktur hervorgerufen wird. In $5f^2$-Systemen werden daher breite Bandengruppen beobachtet, die mit den Übergängen im freien Ion leicht in Beziehung zu setzen sind, da sich die Lage der jeweiligen Bandenzentren von der der Maxima im freien Ion nur wenig unterscheidet.

Als weitere Beispiele für das optische Verhalten von vierwertigem Uran bringt Abbildung 7 das Spektrum von $ß_2$-Na_2UF_6, Abbildung 8 den Absorptionsverlauf von UF_4 in Gegenüberstellung zu einem UO_2-ThO_2-Mischkristall mit 1o % Uran. Wie aus einem Vergleich der Abbildungen bzw. der Bandenlagen in Tabelle 61 (siehe experimenteller Teil, S. 164) hervorgeht, zeigen die drei Verbindungen ein sehr ähnliches optisches Verhalten, obwohl sie sich hinsichtlich der Stärke und Symmetrie des auf das Uran wirkenden Ligandenfelds deutlich unterscheiden: So besitzt in $ß_2$-Na_2UF_6 das Uran gegenüber Fluor die Koordinationszahl 9 (trigonales Prisma mit je einem Fluor über den vertikalen Prismenflächen [7o)]); in UF_4 ist das Uran von acht Fluor in Form eines archimedischen Antiprismas umgeben[71)72)], während in den UO_2-ThO_2-Mischkristallen für das Uran eine würfelförmige Sauerstoffumgebung anzunehmen ist. Ein sehr ähnliches optisches Verhalten zeigt das U(IV) ebenfalls in Mischkristallen mit $ZrSiO_4$ [67)68)] (je vier Sauerstoffe im

Abstand von 2,o5 und 2,41 Å [73]), und in einer Reihe von Hexachloro- und Hexabromokomplexen[19-23], wo es oktaedrisch von Halogenionen umgeben ist. Zum Vergleich bringt daher Tabelle (siehe experimenteller Teil) auch die für Cs_2UCl_6 bestimmten Maxima sowie die für U(IV) in $ZrSiO_4$ [67] berechneten Schwerpunkte der einzelnen Bandengruppen. Die Zuordnung der U(IV)-Banden in den UO_2-ThO_2-Mischkristallen findet sich in Tabelle 61 (siehe experimenteller Teil).

Abbildung 7 : Reflexionsspektrum von $ß_2$-Na_2UF_6

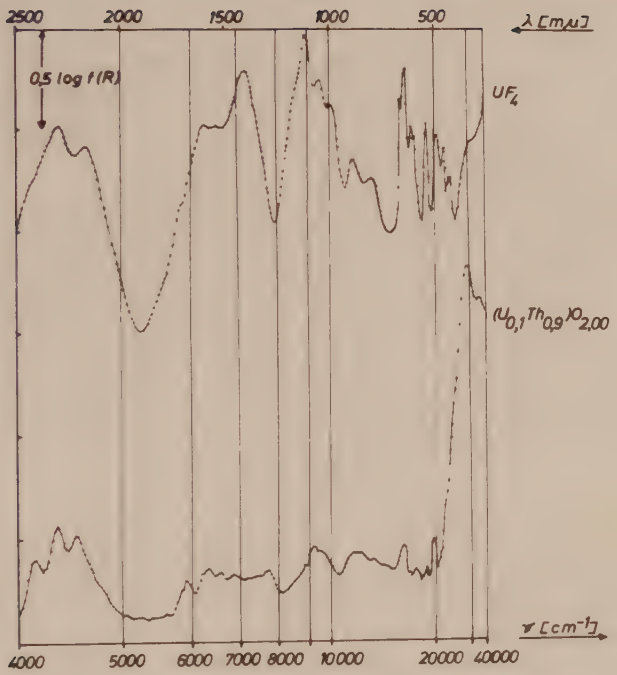


Abbildung 8 : Reflexionsspektren von UF_4 und $(U_{0,1}Th_{0,9})O_{2,00}$

9.2. Spektroskopische Untersuchungen an $(U^{V}_{0,5}Th_{0,5})O_{2,25}$ und den Mischkristallen mit ThO_2

Die Reflexionsspektren sind in der Abbildung 9 zusammengestellt. Der Absorptionsverlauf von $(U_{0,5}Th_{0,5})O_{2,25}$ sowie der der Mischkristalle mit ThO_2 wird allein durch fünfwertiges Uran bestimmt.

Die Spektren der Mischkristalle zeichnen sich im wesentlichen durch eine intensive Bande bei 6472 cm^{-1} aus, daneben sind noch drei weitere Banden als Schultern oder schwach ausgeprägte

Maxima zu erkennen (vgl. Tabelle 9)[x]. Die mit wachsendem

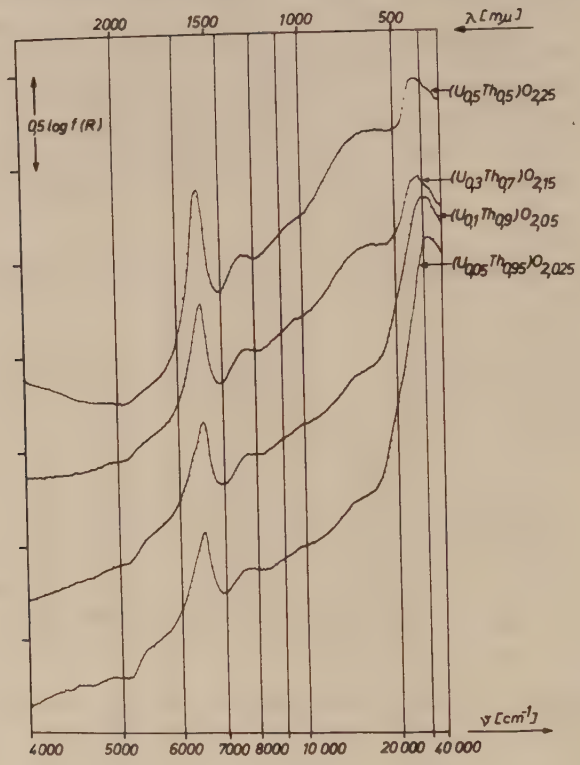


Abbildung 9 : Reflexionsspektren einiger Mischkristalle im System $(U_{0,5}Th_{0,5})O_{2,25}$-$ThO_2$

ThO_2-Gehalt an Intensität zunehmende, leicht strukturierte Absorption im Kurzwelligen (25 000 - 30 000 cm^{-1}) liegt wie üblich im Bereich der charge transfer- und der 5f⟶ 6d-Übergänge[5].

x) ANDERSON et al.[55] fanden im System $(U_xTh_{1-x})O_{2+y}$ im IR mit der KBr-Technik zwei Maxima bei 6250 und 7350 cm^{-1}, wovon er das erstere dem U(V), das zweite dem U(VI) zuschrieb. Beide Absorptionen liegen bei ähnlichen Wellenzahlen wie Bande IV bzw. III in Tabelle 9 .

Tabelle 9

Bandenlage im System $(U_{0,5}Th_{0,5})O_{2,25}$-$ThO_2$ (cm^{-1})
(S) = Schulter

Zusammensetzung	Bande I		Bande II	Bande III	Bande IV
	a	b			
$(U_{0,5}Th_{0,5})O_{2,25}$	15385	-	9524 (S)	7576	6452
$(U_{0,3}Th_{0,7})O_{2,15}$	15152	-	9615 (S)	7634	6452
$(U_{0,1}Th_{0,9})O_{2,05}$	15152	13889(S)	9615 (S)	7634	6494
$(U_{0,05}Th_{0,95})O_{2,025}$	15873	13514(S)	9615 (S)	7605	6472

Innerhalb der Meßgenauigkeit ist keine Abhängigkeit der Absorptionsmaxima von der Zusammensetzung zu erkennen. Diese Konstanz der Bandenlage erscheint zunächst überraschend, da mit wachsendem ThO_2-Gehalt, d.h. zunehmender Gitterkonstanten der Mischkristalle, eine Verringerung der auf das U(V)-Ion wirkenden Ligandenfeldstärke und damit eine Bandenverschiebung zu erwarten wäre. Da eine derartige Verschiebung fehlt, folgt, daß auf das Uran stets ein Ligandenfeld annähernd gleicher Stärke und gleicher Symmetrie wirkt. Damit ist die Vorstellung, daß die U(V)-Ionen in der kubischen Phase wie andere Kationen, die im CaF_2-Gitter kristallisieren, die KZ 8 haben, nicht mehr aufrecht zu erhalten.

Nun zeigen Untersuchungen an anderen U(V)-haltigen Oxid- und Oxidfluoridsystemen[2-4], daß bei Vorliegen eines bestimmten Gittertyps die Lage der U(V)-Banden unabhängig von der Zusammensetzung ist, wenn im Gitter kettenförmige oder isolierte $O-U^V-O$-Gruppen vorhanden sind.

Vergleicht man die Absorption der $(U_{0,5}Th_{0,5})O_{2,25}$-$ThO_2$-Mischkristalle mit der dieser Verbindungen, so ergibt sich ein sehr ähnlicher Verlauf[1] (siehe dazu Tabelle 1o). Die spektroskopischen Untersuchungen sprechen also sehr für die Annahme, daß in der kubischen $(U_{0,5}Th_{0,5})O_{2,25}$-$ThO_2$-Phase Uranyl(V)-Gruppen vorliegen. Die Ausbildung solcher UO_2^+-Gruppen ist hier leicht möglich, weil im Gitter über die Zusammensetzung MeO_2 hinaus zusätzlich Sauerstoff auf Zwischengitterplätzen eingelagert ist.
In isolierten oder kettenförmigen O-U^V-O-Gruppen wirkt auf das U(V) zunächst ein starkes axiales Ligandenfeld der beiden eng benachbarten Sauerstoffionen. Für eine derartige Anordnung zeigt Abbildung 1o das Korrelationsdiagramm. Danach sind im Spektrum sechs Übergänge innerhalb des 5f-Niveaus zu erwarten. Die energetische Reihenfolge läßt sich mit den drei Ligandenfeldparametern X, Y, Z und der Spin-Bahn-Kopplungskonstanten ζ berechnen. Das axiale Ligandenfeld wird nun durch weitere, die O-U^V-O-Gruppe in größerem Abstand in äquatorialer Anordnung umgebende Liganden gestört. Für die Termanalyse ist daher die Kenntnis dieser Ligandenfeldsymmetrie unerläßlich. Der Rechnung muß also eine genaue Bestimmung der Sauerstofflagen vorausgehen.

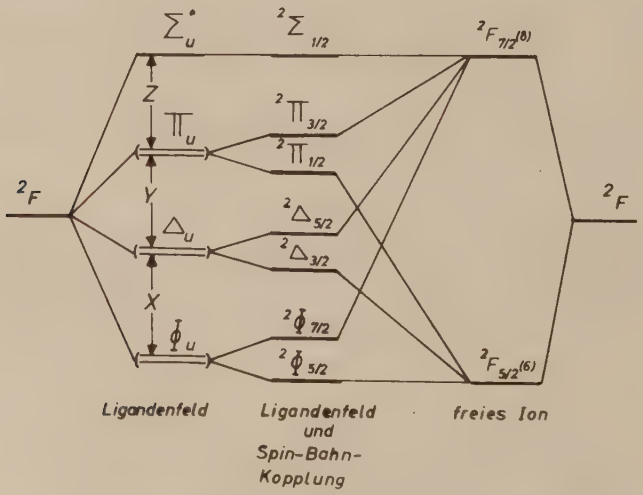


Abbildung 1o : Korrelationsdiagramm für eine axiale O-U^V-O-Gruppe ($D\infty_h$-Symmetrie)

Einige Kriterien[8)73)] gestatten jedoch bereits jetzt eine versuchsweise Bandenzuordnung: Der Energiedifferenz $^2\Phi_{5/2} \longrightarrow {}^2\Phi_{7/2}$ sollte die Bande größter Schärfe und Intensität entsprechen, da sich hier beim Übergang vom Grundzustand zum angeregten Zustand die Ladungsverteilung nicht ändert. Diesen Anforderungen entspricht Bande IV . Bei allen übrigen Übergängen besitzen Grundzustand und angeregte Zustände verschiedene Ladungsverteilungen, damit sind größere Halbwertszeiten zu erwarten, was auch auf die Banden I, II und III zutrifft [x)]. Weiterhin müssen Übergänge vom Grundzustand nach Niveaus mit gleichem m_1 ähnliche Intensität aufweisen. Die Aufspaltung von Bande I in zwei Maxima bei hohen ThO_2-Gehalten zeigt, daß diese Bande die Übergänge vom Grundzustand nach zwei nicht sehr weit entfernten Energieniveaus mit gleichem m_1 enthält. Damit ergibt sich folgende Bandenzuordnung:

Bande IV	$^2\Phi_{5/2} \longrightarrow {}^2\Phi_{7/2}$
BandeIII	$^2\Phi_{5/2} \longrightarrow {}^2\Delta_{3/2}$
Bande II	$^2\Phi_{5/2} \longrightarrow {}^2\Delta_{5/2}$
Bande Ib	$^2\Phi_{5/2} \longrightarrow {}^2\Pi_{1/2}$
Bande Ia	$^2\Phi_{5/2} \longrightarrow {}^2\Pi_{3/2}$

Der Übergang vom Grundzustand nach $^2\Sigma_{1/2}$ ist danach bei höheren Wellenzahlen zu suchen und kann möglicherweise mit der Schulter im Anstieg zum UV bei 22 ooo cm^{-1} identifiziert werden.

---

x) Daneben ist natürlich für alle Übergänge eine überlagerte Schwingungsfeinstruktur zu diskutieren, die von den Schwingungen innerhalb der Uranylgruppe resultiert.

Tabelle 1o

Lage der Hauptbande in verschiedenen Oxid- und Oxidfluoridsystemen mit kettenförmigen oder isolierten O-U^V-O-Gruppen

	[cm^{-1}]		[cm^{-1}]	
ternäre Oxidfluoride[2]				
Phase I	662o	und	635o	(Doppelbande)
Phase II	656o	und	637o-61oo	(Doppelbande
Phase III	649o-641o			
Phase IV	621o			
α-U_3O_8[2]	6734	und	6329	(Doppelbande)
$UO_{2,6}$(Rundle-Phase)[2]	6623	und	641o	(Doppelbande)
Mischkristallreihen				
$Pb_2U_2O_7$-$NaUO_3F$ [3]	6712	und	6o98	(Doppelbande)
$Pb_2U_2O_7$-KUO_3F [74]	6689	und	6o98	(Doppelbande)
$Pb_2U_2O_7$-$RbUO_3F$ [74]	6712	und	6135	(Doppelbande)
$Pb_2U_2O_7$-$NaUO_3Cl$ [74]	6689			
$Pb_2U_2O_7$-$PbUO_4$ [74]	6689			
$Sr_2U_2O_{7,5}$-$NaUO_3Cl$ [74]	625o			
$A_{o,33}PbU_2O_{5,67}F$ [3] (A = K,Rb,Tl)	641o			
$Pb_{1,5}U_2O_6F$ [4]	6369			

9.3. Spektroskopische Untersuchungen an $UO_{2,25}$

Das Spektrum von $UO_{2,25}$ (vgl. Abbildung 11) ist im Vergleich zu denen der im vorigen Abschnitt behandelten $(U_{o,5}Th_{o,5})O_{2,25}$-$ThO_2$-Mischkristallen wenig differenziert, jedoch läßt sich der für dieses System typische Absorptionsverlauf bereits deutlich erkennen. Durch Mischkristallbildung mit ThO_2 gelingt es, das Spektrum besser aufzulösen. Im ebenfalls in Abbildung 11 aufgenommenen Absorptionsverlauf von $(U_{o,2}Th_{o,8})O_{2,o5}$ ist neben

der für U(V) in einer Uranylgruppierung charakteristischen Absorption bei 647o cm^{-1} (Bande IV, vgl. 29) deutlich eine Anzahl von weiteren Maxima zu erkennen, deren Lage mit derjenigen der U(IV)-Banden in den UO_2-ThO_2-Mischkristallen übereinstimmt (vgl. dazu das Spektrum von $(U_{o,2}Th_{o,8})O_{2,oo}$ in Abbildung 11). Die optischen untersuchungen zeigen damit in Einklang mit der Deutung der magnetischen Eigenschaften (siehe S. 2o), daß in $UO_{2,25}$ neben fünfwertigem Uran mit der Koordinationszahl 2 vierwertiges Uran vorliegt. Damit ist U_4O_9 als $U_2O_5 \cdot 2\ UO_2$ aufzufassen, während die zweite Formulierungsmöglichkeit $3\ UO_2 \cdot UO_3$ unzutreffend ist.

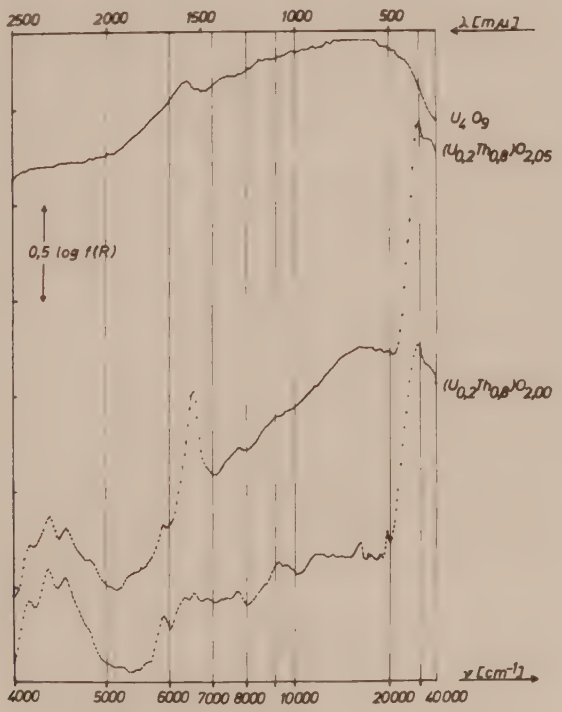


Abbildung 11 : Reflexionsspektren von $U_4O_9 = UO_{2,25}$, $(U_{o,2}Th_{o,8})O_{2,o5}$ und $(U_{o,2}Th_{o,8})O_{2,oo}$

Teil B

Magnetische und spektroskopische Untersuchungen im System UO_2-CeO_2-O_2

1. Das System $(U_xCe_{1-x})O_{2,00}$

1.1. Zusammenfassung der bisherigen Untersuchungsergebnisse

Die ersten Untersuchungen im System CeO_2-UO_2 stammen von HOFMANN und HÖSCHELE[75]. Sie beschrieben eine Verbindung der angenäherten Zusammensetzung $2\ CeO_2 \cdot UO_2$, der sie wegen ihrer tiefblauen Färbung den Namen "Ceruranblau" gaben.

In neuerer Zeit wurde dieses System von mehreren Autoren[76-82] untersucht. Für die Darstellung der Mischkristalle fanden verschiedene Methoden Anwendung. Diese, sowie die Untersuchungsergebnisse sollen im folgenden kurz besprochen werden:
MAGNELI et al.[79] setzten Gemische von CeO_2 und UO_2 in evakuierten Quarzampullen um. Nach mehrtägigem Erhitzen auf 1000°C bildeten sich homogene Mischkristalle, deren Gitterkonstanten allerdings nicht auf einer Vegardschen Geraden liegen.
Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu Untersuchungen von RÜDORFF und VALET[76-78], die durch Glühen der Oxide in evakuierten Quarzampullen bei 1200°C nur auf der uranreichen Seite homogene Präparate erhielten.
Zur Darstellung der Mischkristalle beschritten RÜDORFF und VALET[76-78] daher einen anderen Weg: Mischfällungen von Cer-Uranoxidhydraten wurden im Hochvakuum entwässert und unter langsamer Temperatursteigerung auf 1100 - 1200°C erhitzt. Auf diese Weise erhielten sie homogene Präparate. Die Gitterkonstanten liegen auf einer Vegardschen Geraden, deren Grenzen die Zelldimensionen von CeO_2 (5,410 Å) bzw. UO_2 (5,470 Å) bilden. Zu den gleichen Ergebnissen kamen auch BRAUER und TIESSLER[80].
Die von MARKIN et al.[82] angewandte Methode zur Darstellung der UO_2-CeO_2-Mischoxide beruht auf einem Vorschlag von HOCH[83], der angibt, daß die stöchiometrischen Mischkristalle $(U_xCe_{1-x})O_{2,00}$ gegenüber den sauerstoffärmeren $(U_xCe_{1-x})O_{2-y}$ bzw. den sauerstoffreicheren $(U_xCe_{1-x})O_{2+y}$ thermodynamisch am stabilsten sein sollen. Die Bildungsenthalpie $\bar{G}_{(O_2)}$ für die stöchiometrischen Verbindungen wurde zu -85 - -90 kcal abgeschätzt. Da sich für ein Gemisch von CO und CO_2 bei

850°C ein $\bar{G}_{(O_2)}$-Wert von -88 kcal berechnet, sollte die Reduktion von Mischkristallen der Reihe $(U_xCe_{1-x})O_{2+y}$ bei der stöchiometrischen Zusammensetzung $(U_xCe_{1-x})O_{2,00}$ stehen bleiben, wenn bei 850°C eine ausreichende Menge CO verwendet und die Reaktion bei einem $CO:CO_2$-Verhältnis von 1 : 1 abgebrochen wird.

Die Gitterkonstanten der so erhaltenen Präparate stimmen innerhalb der Fehlergrenze mit den von RÜDORFF und VALET[76-78] gefundenen Werten überein.

Sowohl RÜDORFF und VALET[76-78] als auch MARKIN et al.[82] gingen bei der Darstellung der UO_2-CeO_2-Mischkristalle von oxydierten Präparaten aus, die durch Abbau oder Reduktion die gewünschte stöchiometrische Zusammensetzung annehmen sollten. Durch die gute Übereinstimmung der Gitterkonstanten mit den sich nach der Vegardschen Geraden zwischen UO_2 und CeO_2 ergebenden Werten schien diese Annahme auch gerechtfertigt. Auf eine analytische Überprüfung des Metall-Sauerstoffverhältnisses wurde daher verzichtet. Nachdem eigene Untersuchungen jedoch gezeigt hatten, daß auch die Gitterkonstanten im System U_4O_9-CeO_2 im Rahmen der Meßgenauigkeit mit den im System CeO_2-UO_2 zu erwartenden übereinstimmen (vgl.S. 71), schien eine erneute röntgenographische Untersuchung dieser Mischkristallreihe wünschenswert.

Ein weiteres Ziel, das ursprünglich sogar der Ausgangspunkt für diese Untersuchungen war, sollte die Bestimmung der Ladungsverteilung zwischen Cer und Uran im System $(U_xCe_{1-x})O_{2,00}$ sein. Die von RÜDORFF und VALET[77)78)] durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen ergaben nämlich für die cerhaltigen Mischkristalle eine erhöhte Leitfähigkeit gegenüber UO_2, die bei etwa 35 Mol% CeO_2 ihren größten Wert erreicht. Zur Erklärung stellten sie folgenden Elektronenaustauschmechanismus zur Diskussion:

$$U^{4+} + Ce^{4+} \rightleftharpoons U^{5+} + Ce^{3+}$$

wobei die gebildeten U^{5+}- bzw. Ce^{3+}-Ionen nunmehr nach

$$U^{5+} + U^{4+} \rightleftharpoons U^{4+} + U^{5+}$$

bzw. $$Ce^{3+} + Ce^{4+} \rightleftharpoons Ce^{4+} + Ce^{3+}$$

eine Leitfähigkeit bewirken können.
Eine derartige Elektronendelokalisierung ließe sich auch zur Deutung der tiefschwarz bis schwarzblauen Farbe der Mischkristalle anführen.
Zur Bestimmung der Ladungsverteilung sollten hier magnetische und optische Methoden Anwendung finden. Die im System UO_2-CeO_2 hier erzielten Ergebnisse führten dann zu einer eingehenderen Untersuchung des Systems Cer-Uran-Sauerstoff.

1.2. Darstellung und Gitterkonstanten

Zur Darstellung der Mischkristalle wurden je nach der Zusammensetzung verschiedene Wege beschritten:

1) Auf der uranreichen Seite (Urangehalt $\geq$ 5o %) wurde in Anlehnung an die Methode von RÜDORFF und VALET[76-78] verfahren (Einzelheiten siehe experimenteller Teil). Dieses Vorgehen scheint gerechtfertigt, da bei allen Präparaten der Oxydationsgrad auf cerimetrischem Wege überprüft werden konnte.

2) Für einen Urangehalt $<$ 5o % mußten dagegen Ausgangsverbindungen mit definiertem Sauerstoffgehalt verwendet werden, da hier die cerimetrische Oxydationsgradbestimmung versagt. Es bieten sich folgende Möglichkeiten an:

   a) Umsetzung von CeO_2 und UO_2 bzw.
   b) Umsetzung von Ce_2O_3, U_3O_8, UO_2 und CeO_2
   jeweils in evakuierten Quarzampullen bei 11oo - 115o°C .

Die röntgenographische Untersuchung zeigt, daß die nach 1) dargestellten Verbindungen einheitlich waren. Die Gitterkonstanten stimmen mit den von RÜDORFF und VALET[76-78] bzw.

MARKIN et al.[82] bestimmten Größen gut überein. Das cerimetrisch bestimmte Metall:Sauerstoffverhältnis liegt innerhalb der Fehlergrenze bei 1 : 2 , sodaß es sich damit zweifelsfrei um Mischkristalle aus der Reihe $(U_xCe_{1-x})O_{2,00}$ handelt.
Die Gitterkonstanten, analytisch bestimmten Zusammensetzungen und Farben finden sich in Tabelle 11 .

Tabelle 11

Gitterkonstanten, Zusammensetzung und Farbe der Mischkristalle $(U_xCe_{1-x})O_{2,00}$ mit $x \geq 0{,}5$

Nr.	Zusammensetzung ber.	gef.	Gitterkonst. [Å]	Farbe
	$UO_{2,00}$	$UO_{2,00}$	5,470	braun
A 3	$(U_{0,8}Ce_{0,2})O_{2,00}$	$(U_{0,8}Ce_{0,2})O_{2,01}$	5,456	schwarz
A36	$(U_{0,8}Ce_{0,2})O_{2,00}$	$(U_{0,8}Ce_{0,2})O_{1,99}$	5,455	schwarz
AA2	$(U_{0,5}Ce_{0,5})O_{2,00}$	$(U_{0,5}Ce_{0,5})O_{1,99}$	5,439	schwarz-blau

Die Abhängigkeit der Gitterkonstanten vom Uran:Cer-Verhältnis ist in Abbildung 12 dargestellt.

Nach 2a) und 2b) konnten dagegen keine einheitlichen Reaktionsprodukte erhalten werden. Dieses Resultat ist nur schwer verständlich, denn unter gleichen Reaktionsbedingungen läßt sich CeO_2 mit UO_2 sowie U_3O_8 ohne Schwierigkeiten zu sauerstoffreicheren Verbindungen umsetzen (vgl. S. 63 und S.67).
Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen an Präparaten, die durch Umsetzung von UO_2 und CeO_2 gewonnen wurden, finden sich in Tabelle 12 .

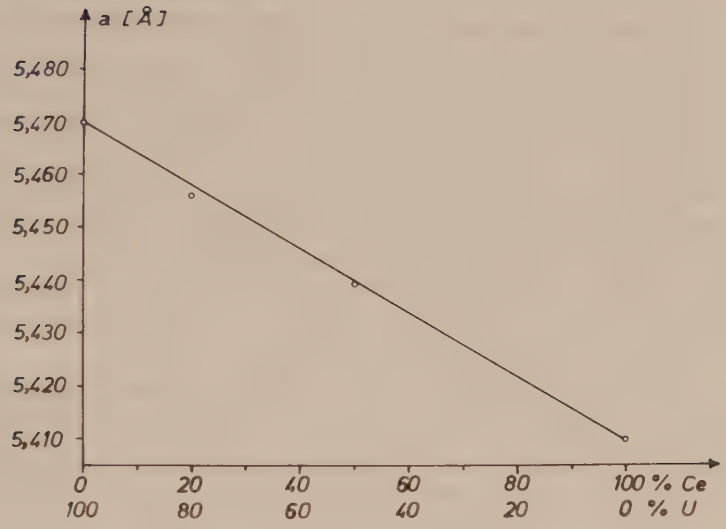


Abbildung 12 : Gitterkonstanten im System $(U_xCe_{1-x})O_{2,00}$

Tabelle 12

Gitterkonstanten und Farben von Präparaten der Zusammensetzung $(U_xCe_{1-x})O_2$ mit $x < 0{,}5$

Präp.	Zusammensetzung	Gitterkonstanten in [Å] Phase I	Phase II	Farbe
	CeO_2	5,410		gelblich weiß
AA 9	$(U_{0,05}Ce_{0,95})O_{2,00}$	5,410	nicht auszuwerten	hellblau
AA3	$(U_{0,1}Ce_{0,9})O_{2,00}$	5,413	5,428	blau
AA10	$(U_{0,15}Ce_{0,85})O_{2,00}$	5,410	5,430	blau
AA5	$(U_{0,2}Ce_{0,8})O_{2,00}$	5,410	5,429	dunkelblau
AA11	$(U_{0,3}Ce_{0,7})O_{2,00}$	5,407	5,430 u. 5,444	schwarz-blau

Wie dieser Zusammenstellung zu entnehmen ist, wurden mit Ausnahme des Präparates $(U_{o,3}Ce_{o,7})O_{2,oo}$ jeweils zwei kubisch kristallisierende Phasen nebeneinander gefunden. Untersuchungen an dem Präparat AA 5 $(U_{o,2}Ce_{o,5})O_{2,oo}$ zeigten außerdem, daß diese beiden Phasen auch nach weiterem Erhitzen auf 115o°C (5 Mal jeweils 15 Stunden) nebeneinander bestehen bleiben. Die Phase I besitzt in allen Präparaten eine Gitterkonstante von 5,41o ± o,oo3 Å; dieser Wert stimmt mit den Zelldimensionen von reinem Ceroxid überein. Neben diesem Linienmuster treten mit wachsendem Urangehalt zunehmend die Interferenzen einer 2. Phase mit deutlich größeren Gitterkonstanten von 5,429 ± o,o1 Å hervor.
Dieses Ergebnis ließe sich unter der Annahme erklären, daß im System UO_2-CeO_2 auf der uranarmen Seite eine Mischungslücke besteht. Präparate mit Zusammensetzungen in diesem Bereich sollten danach in CeO_2 und den uranärmsten homogenen Mischkristall zerfallen. Aus dem in Abbildung 12 angegebenen Verlauf der Gitterkonstanten ergibt sich für diesen Mischkristall mit einem a von 5,429 Å ein Urangehalt von ungefähr 3o % . Gegen diese Annahme spricht jedoch, daß weder nach Methode 2a) noch nach 2b) ein einheitliches Präparat der Zusammensetzung $(U_{o,3}Ce_{o,7})O_{2,oo}$ gewonnen werden konnte. Als eine weitere Stütze für die Existenz einer Mischungslücke auf der uranarmen Seite erweist sich dagegen die Beobachtung, daß in keinem der auf $(U_xCe_{1-x})O_{2,oo}$ mit $o \leq x \leq o,3$ berechneten Ansätze jemals eine kubische Phase mit einer Gitterkonstanten zwischen 5,41o und 5,429 Å gefunden wurde, wie sie nach der Vegardschen Geraden für homogene Mischkristalle dieser Zusammensetzung zu erwarten wären (vgl. Abb. 12). Die Klärung der Phasenverhältnisse in diesem Bereich muß daher weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

1.3. Magnetische Messungen

Zwei Mischkristalle im System $(U_xCe_{1-x})O_{2,00}$ mit 8o und 5o Mol% Uran wurden nach der Gouy-Methode im Temperaturbereich von 81 - 453°K magnetisch gemessen. Tabelle 13 und 14 bringen die für den Diamagnetismus korrigierten Molsuszeptibilitäten. Von dem Mischkristall mit 8o Mol% Uran wurden zwei verschiedene Präparate untersucht. Die Übereinstimmung der Werte für die beiden Präparate ist befriedigend, die Abweichungen liegen - mit Ausnahme der Messung bei 113°K - innerhalb der Fehlergrenze von 3 % .

Tabelle 13 und 14 enthalten zum Vergleich die Werte von TRZEBIATOWSKI und SELWOOD (I)[24] (im folgenden Tr. und S.) und SLOWINSKI und ELIOTT (II)[25] (im folgenden Sl. und E.) für die Mischkristalle im System UO_2-ThO_2 bei jeweils gleichem Urangehalt.

Der Tabelle 14 können außerdem auch die für $(U_{0,5}Ce_{0,5})O_{2,00}$ unter der Annahme der Ladungsverteilung Ce^{3+}/U^{5+} berechneten Werte (III) entnommen werden (siehe dazu die Diskussion der magnetischen Messung S.45).

Für die diamagnetische Korrektur wurden folgende von SELWOOD[6o] angegebenen Größen verwendet:

Ce^{4+} : $-17 \cdot 1o^{-6}$

U^{4+} : $-35 \cdot 1o^{-6}$

O^{2-} : $-12 \cdot 1o^{-6}$

Für Ce^{4+} wurde ein TIP von $+88 \cdot 1o^{-6}$ in Rechnung gestellt [x].

---

x) Nach eigenen Messungen ergab sich für CeO_2 ein $\chi_{Ce^{4+}}$ von $+3o \cdot 1o^{-6}$ und damit ein $\chi_{Ce^{4+}korr.}$ von $+88 \cdot 1o^{-6}$.

Tabelle 13

Magnetische Messungen an $(U_{0,8}Ce_{0,2})O_{2,00}$

[°C]	[°K]	$\chi_{Mol} \cdot 10^6$ A 3	$\chi_{Mol} \cdot 10^6$ A36	I (Tr.u.S.)	II (Sl.u.E.)
81		3437	3573	3380	3913
113		2996	3283	3042	3465
133		2955	3046	2859	3233
153		2760	2854	2997	3031
173		2567	2693	2552	2852
193			2542	2422	2693
215			2396	2294	2538
263		2084		2056	2254
273		2033	2089	2013	2203
293		1959	2006	1931	2107
373		1693	1732	1662	1795
383		1658		1633	1762
393		1623	1688	1606	1730
413			1619	1553	1671
433			1591	1504	1615
453		1483	1551	1458	1563

I $\chi_{Mol} \cdot 10^6$-Werte von TRZEBIATOWSKI und SELWOOD[24] für $(U_{0,8}Th_{0,2})O_{2,00}$

II $\chi_{Mol} \cdot 10^6$-Werte von SLOWINSKI und ELLIOTT[25] für $(U_{0,8}Th_{0,2})O_{2,00}$

Tabelle 14

Magnetische Messungen an $(U_{0,5}Ce_{0,5})O_{2,00}$

[°C]	[°K]	$\chi_{Mol} \cdot 10^6$	I (Tr.u.S.)	II (Sl.u.E.)	III
98	2569	2407	2802	3070	
113	2478	2266	2608	2855	
133	2276	2101	2388	2606	
153	2095	1959	2202	2402	
173	1938	1835	2043	2222	
193	1824	1726	1906	2066	
213	1703	1629	1785	1935	
233	1613	1526	1680	1836	
253	1524	1465	1585	1722	
273	1445	1394	1501	1637	
293	1383	1330	1426	1553	
313	1321	1272	1357	1488	
333	1271	1218	1295	1422	
353	1222	1170	1239	1369	
373	1181	1124	1187	1315	
393	1121	1082	1139	1263	
413	1102	1043	1095	1220	
433	1072	1007	1054	1184	
453	1037	973	1016	1153	

I $\chi_{Mol} \cdot 10^6$-Werte von TRZEBIATOWSKI und SELWOOD[24] für $(U_{0,5}Th_{0,5})O_{2,00}$

II $\chi_{Mol} \cdot 10^6$-Werte von SLOWINSKI und ELIOTT[25] für $(U_{0,5}Th_{0,5})O_{2,00}$

III Errechnete $\chi_{Mol} \cdot 10^6$-Werte für $(U^{V}_{0,5}Ce^{III}_{0,5})O_{2,00}$

Die Temperaturabhängigkeit der reziproken magnetischen Suszeptibilität von Präparat A 36 und Präparat AA 2 findet sich gemeinsam mit den Werten von UO_2 in Abbildung 13 . Wie die graphische Darstellung zeigt, wird in den drei Fällen das Curie-Weiss'sche Gesetz befolgt.

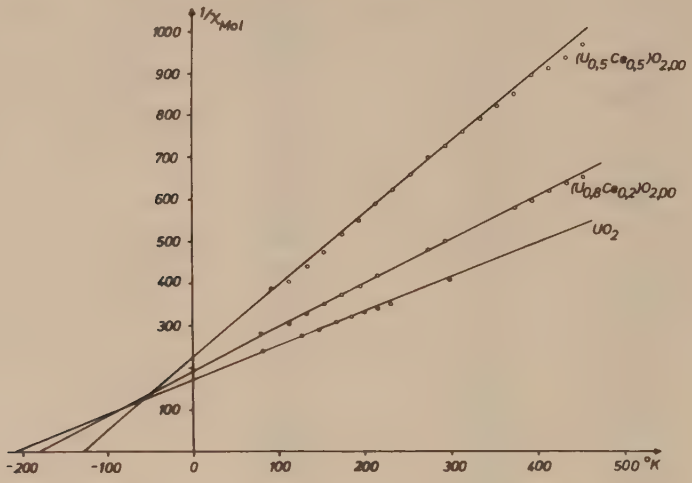


Abbildung 13 : $1/\chi$-T-Diagramm zweier Mischkristalle im System $(U_xCe_{1-x})O_{2,00}$

Die resultierenden Werte für C und Θ sind in Tabelle 15 den von Tr. und S.[24] sowie Sl. und E.[25] an den entsprechenden Mischkristallen im System UO_2-ThO_2 bestimmten Größen gegenübergestellt. Wie dieser Zusammenstellung zu entnehmen ist, nehmen ausgehend von UO_2 bei Mischkristallbildung mit CeO_2 die C- und Θ-Werte in gleicher Weise ab wie bei diamagnetischer Verdünnung mit ThO_2.

Tabelle 15

Werte für die Curie-Konstante C und die Weiss-Konstante θ von $(U_{o,8}Ce_{o,2})O_{2,oo}$ und $(U_{o,5}Ce_{o,5})O_{2,oo}$

	$(U_{o,8}Ce_{o,2})O_{2,oo}$	$(U_{o,5}Ce_{o,5})O_{2,oo}$
C	1,21	1,13
θ	185	13o

	UO_2		$(U_{o,8}Th_{o,2})O_{2,oo}$		$(U_{o,5}Th_{o,5})O_{2,oo}$	
	I	II	I	II	I	II
C	1,26	1,21	1,19	1,21	1,16	1,14
θ	22o	2o8	2oo	152	143	1o4

1.4. Diskussion der magnetischen Messungen

1.4.1. Berechnung der magnetischen Suszeptibilitäten im System $(U_xCe_{1-x})O_{2,oo}$ für die beiden Ladungsverteilungen U(IV)/Ce(IV) bzw. U(V)/Ce(III)

Geht man davon aus, daß in den Mischkristallen $(U_xCe_{1-x})O_{2,oo}$ ausschließlich vierwertige Kationen vorliegen, so liegt es nahe, zur Berechnung der Suszeptibilitäten für das U(IV) die im System UO_2-ThO_2 bestimmten Werte heranzuziehen. Der Anstieg der $\chi_{U^{4+}}$-Werte bei der diamagnetischen Verdünnung mit ThO_2 spricht für antiferromagnetische Wechselwirkungen im UO_2. Wenn auch, wie im vorangehenden Abschnitt gezeigt wurde, eine Verdünnung mit dem diamagnetischen CeO_2 qualitativ den gleichen Effekt bewirkt, so ist doch möglich, daß der noch vorhandene Antiferromagnetismus bei gleicher Verdünnung mit dem kleineren Ce(IV) etwas größer als im analogen thoriumhaltigen Mischkristall ist. Weiterhin besitzen die cerhaltigen Mischkristalle einen kleineren U-O-Abstand, wodurch das auf das U(IV) wirkende Ligandenfeld verstärkt wird. Ein Vergleich der hier gemessenen Werte mit den von Tr. und S.[24)]

sowie Sl. und E.[25] im System $(U_xTh_{1-x})O_{2,00}$ bestimmten Suszeptibilitäten (vgl. Tabelle 16) ist daher nur unter Vorbehalten möglich.
Eine weitere Schwierigkeit liegt darin, daß die Messungen an den $(U_xTh_{1-x})O_2$-Mischkristallen von Tr. und S. einerseits und die von Sl. und E. andererseits besonders bei tiefen Temperaturen stark divergieren. Man ist geneigt, den Werten von Sl. und E. den Vorzug zu geben, einmal weil die Gitterkonstanten der Mischkristalle auf einer Vegardschen Geraden liegen, was bei den Präparaten der erstgenannten Autoren nicht der Fall ist, und zweitens, weil die Suszeptibilitäten höher liegen. Denn schon eine geringe Oxydation des Urans in den Mischkristallen, die bei ihrer Darstellung eintreten kann, führt zu einer Suszeptibilitätserniedrigung, weil $\chi_{U^{5+}}$ wesentlich kleiner als $\chi_{U^{4+}}$ ist. Trotzdem sollen bei den nachfolgenden Berechnungen die aus beiden Meßreihen resultierenden $\chi_{U^{4+}}$-Werte berücksichtigt werden.

Tabelle 16 [x]

$\chi_{U^{4+}} \cdot 10^6$ im System $(U_xTh_{1-x})O_{2,00}$

T[°K]	U % 100 %		80 %		60 %	
	I	II	I	II	I	II
83	4160	4158	4205	4852	4935	5582
128	3610	3601	3643	4110	4035	4589
148	3395	3399	3443	3849	3785	4252
167	3240	3227	3268	3629	3535	3975
184	3100	3087	3143	3453	3365	3756
200	3020	2966	2943	3302	3202	3571
215	2920	2861	2805	3173	3093	3414
230	2850	2763	2718	3051	3010	3269
298	2450	2391	2380	2606	2516	2744

Fortsetzung Tabelle 16 [x]:

T[°K]	U % 5o % I	5o % II	4o % I	4o % II	2o % I	2o % II
83	5138	6o86	6745	6695	799o	7721
128	4358	4879	532o	5237	5965	5769
148	4o18	4492	4858	4784	5355	5198
167	3778	4177	452o	4421	49oo	4751
184	3598	3931	427o	4139	466o	4412
2oo	3378	3724	4o5o	39o5	4445	4134
215	3258	3549	3958	37o9	41oo	39o3
23o	3o78	3389	3645	3531	3875	3697
298	2658	2816	3o7o	29o1	3135	2983

I TRZEBIATOWSKI und SELWOOD
II SLOWINSKI und ELIOTT

Die Berechnung der Suszeptibilitäten im System $(U_xCe_{1-x})O_{2,oo}$ unter der Annahme, daß allein oder zum Teil U(V) und Ce(III) nebeneinander vorliegen, soll an Hand eines Beispiels erläutert werden:
Für ein Präparat der Zusammensetzung $(U_{o,5}Ce_{o,5})O_{2,oo}$ wären neben den beiden Extremen

(1) $(U^{4+}_{o,5}Ce^{4+}_{o,5})O_{2,oo}$ und

(2) $(U^{5+}_{o,5}Ce^{3+}_{o,5})O_{2,oo}$

x) Die unter I angegebenen Werte für $\chi_{U^{4+}}$ wurden aus den in der Arbeit von Tr. und S.[24] angegebenen Grammsuszeptibilitäten berechnet. Sl. und E.[25] geben nur C- und Θ-Werte an. Die von ihnen untersuchten Mischkristalle haben weiterhin etwas andere Zusammensetzungen als die Präparate von Tr. und S.[24]. Um beide Arbeiten vergleichen zu können, wurden daher aus den angegebenen Größen die C- und Θ-Werte für die von in Tabelle 16 aufgenommenen Mischkristalle extrapoliert und daraus $\chi_{U^{4+}}$ berechnet.

sämtliche Zwischenstufen zwischen (1) und (2) denkbar. Davon soll hier allein die Zusammensetzung berücksichtigt werden, in der je zur Hälfte U(IV) und Ce(IV) neben Ce(III) und U(V) vorliegen:

$$(3) \qquad (U^{4+}_{0,25}U^{5+}_{0,25}Ce^{3+}_{0,25}Ce^{4+}_{0,25})O_{2,00}$$

Über die Suszeptibilität von Ce(III) in oxidischen Systemen liegen sehr sorgfältige Messungen von ENGELHARDT und FIGGIS[84] vor. Danach ist $\chi_{Ce^{3+}}$ abhängig von der Verdünnung. Sie nimmt im System Ce_2O_3-La_2O_3 mit steigendem Lanthangehalt zu: im System Ce_2O_3-CeO_2 werden in den Phasen $CeO_{1,705}$ und $CeO_{1,780}$ sogar niedrigere $\chi_{Ce^{3+}}$-Werte als in Ce_2O_3 gefunden. Die theoretische Berechnung des Magnetismus in Cer-Uran-Mischkristallen ist daher mit einer gewissen Unsicherheit verbunden. Zur Berechnung nach (2) wurden die $\chi_{Ce^{3+}}$ in Ce_2O_3 und für (3) $\chi_{Ce^{3+}}$ in $CeO_{1,75} = (Ce^{3+}_{0,5}Ce^{4+}_{0,5})O_{1,75}$ verwendet.
Für die Suszeptibilität des fünfwertigen Urans ist die Verwendung der im Rahmen dieser Untersuchung an $(U_{0,5}Th_{0,5})O_{2,25}$ bestimmten Werte (vgl. S.17) am ehesten gerechtfertigt.

Für die Ladungsverteilungen nach (1) und (2) sind die zu erwartenden Werte in Tabelle 13 und 14 den gemessenen Suszeptibilitäten gegenübergestellt. Für die Ladungsverteilung nach (3) wurden die Werte nur für zwei Temperaturen und zwar für 83 und 313°K berechnet. Für $\chi_{U^{4+}}$, $\chi_{U^{5+}}$ und $\chi_{Ce^{3+}}$ wurden die nachfolgend aufgeführten Suszeptibilitäten eingesetzt.

$\chi_{U^{4+}}$	aus	$(U_{0,5}Th_{0,5})O_{2,00}$	98°K	4813 [24]
			bzw.	5604 [25]
			313°K	2544 [24]
			bzw.	2714 [25]
$\chi_{U^{5+}}$	aus	$(U_{0,5}Th_{0,5})O_{2,25}$	98°K	1840
			313°K	1015
$\chi_{Ce^{3+}}$	aus	Ce_2O_3 [84]	98°K	4300
			313°K	1970
		$CeO_{1,75}$ [84]	98°K	3891
			313°K	1955

In Tabelle 17 sind für alle drei Ladungsverteilungen die berechneten Werte für die zwei Temperaturen einander gegenübergestellt.

Tabelle 17

Errechnete Molsuszeptibilitäten für $(U_{0,5}Ce_{0,5})O_{2,00}$

T [°K]	$\chi_{Mol} \cdot 10^6$ gef.	$\chi_{Mol} \cdot 10^6$ berechnet für Ladungsverteilung (1) I x)	II x)	(2)	(3) I x)	II x)
98	2569	2407	2802	3070	2637	2834
313	1321	1272	1357	1488	1379	1421

x) I unter Verwendung der Werte von Tr. und S.[24]
II unter Verwendung der Werte von Sl. und E.[25]

1.4.2. Diskussion der experimentellen Suszeptibilitäten

Die experimentell bestimmten Suszeptibilitäten an den beiden Präparaten mit 80 und 50 Mol% Uran (vgl. Tabelle 13 , S. 42 und Tabelle 14 , S. 43) sind zumindest bei tiefen Temperaturen etwas höher als die von Tr. und S. im System $(U_xTh_{1-x})O_{2,00}$ gefundenen Werte, aber niedriger als die Werte von Sl. und E.. Wenn man den Suszeptibilitätswerten der letztgenannten Autoren, wie schon begründet wurde, mehr Gewicht zumißt, dann können die hier gefundenen etwas niedrigeren Suszeptibilitäten auf die schon diskutierten Effekte beim Vergleich der Systeme CeO_2-UO_2 und ThO_2-UO_2 (verschiedene U-O-Abstände, $r_{Ce^{4+}} < r_{Th^{4+}}$) zurückgeführt werden. Die Ergebnisse sind also mit der Ladungsverteilung Ce(IV)-U(IV) durchaus im Einklang.

Eine Ladungsverteilung nach (2) mit ausschließlich Ce(III) und U(V) müßte zu beträchtlich höheren Suszeptibilitäten führen, siehe Spalte 3 in Tabelle 14 und Tabelle 17 , und kann daher mit Sicherheit ausgeschlossen werden.
Auch ein nur zur Hälfte eingetretener Ladungswechsel nach (3)

ist, wenn man von den $\chi_{U^{4+}}$-Werten von Sl. und E. ausgeht, auszuschließen. Dies ist allerdings nicht mehr der Fall, wenn man die $\chi_{U^{4+}}$-Werte von Tr. und S. zugrunde legt.

Wegen dieser Unsicherheit läßt sich den hier durchgeführten Messungen nur entnehmen, daß in den $(Ce,U)O_{2,oo}$-Mischkristallen überwiegend Ce^{4+} und U^{4+}-Ionen vorliegen, ob daneben auch ein geringer Anteil durch Ladungswechsel in Ce^{3+}- und U^{5+}-Ionen übergegangen ist, muß offenbleiben.

1.5. Spektroskopische Untersuchungen

Die schwarz bis blauschwarzen homogenen Mischkristalle im System $(U_xCe_{1-x})O_{2,oo}$ absorbieren im gesamten Spektralbereich sehr stark. Als Beispiel ist das Reflexionsspektrum des cerreichsten Mischkristalls $(U_{o,5}Ce_{o,5})O_{2,oo}$ Präparat AA 2) in Abbildung 14 dargestellt. Neben einer breiten, wenig intensiven Bande im Kurzwelligen zeichnen sich nur schwach zwei Maxima bei 4577 und 4o89 cm^{-1} ab.

Wegen dieser intensiven Absorption bereitet die Interpretation der Spektren der schwarzblauen uranreichen Mischkristalle Schwierigkeiten. Eine Untersuchung der helleren cerreicheren Präparate erscheint dagegen zunächst nicht gerechtfertigt, da es sich um uneinheitliche Produkte handelt. Nachdem jedoch die röntgenographischen Messungen wahrscheinlich machen, daß neben dem im sichtbaren und nahen IR nicht absorbierenden CeO_2 stets ein Mischkristall mit einer Zusammensetzung in der Nähe von $(U_{o,3}Ce_{o,7})O_{2,oo}$ vorliegt (vgl. S.4o), sollte das optische Verhalten dieser Präparate durch den Absorptionsverlauf von $(U_{o,3}Ce_{o,7})O_{2,oo}$ bestimmt sein. Es wurden daher die Reflexionsspektren von drei zweiphasigen Mischkristallen aufgenommen (vgl.Abbildung 15 , S.52).

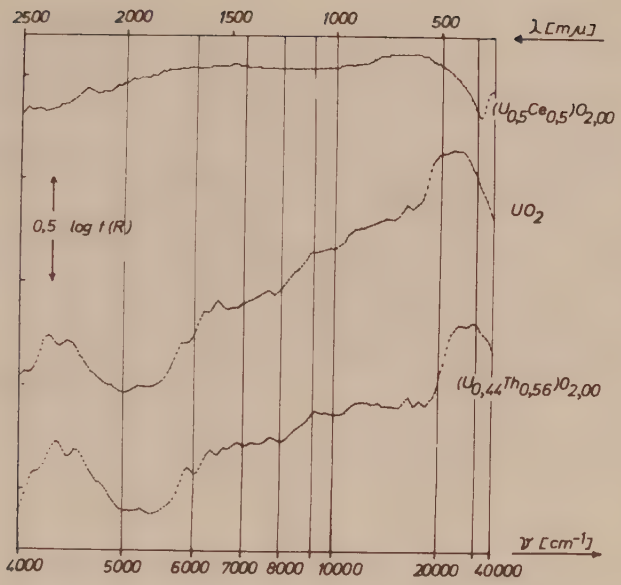


Abbildung 14 : Reflexionsspektren von $(U_{o,5}Ce_{o,5})O_{2,oo}$, UO_2 und $(U_{o,44}Th_{o,56})O_{2,oo}$

Wie Abbildung 15 (siehe S. 52) zu entnehmen ist, erweist sich der Absorptionsverlauf der zweiphasigen cerreichen Präparate als wesentlich differenzierter als der von $(U_{o,5}Ce_{o,5})O_{2,oo}$ (vgl. Abbildung 14). Neben einer breiten intensiven Bande im Kurzwelligen, sind im roten Teil des Spektrums eine Reihe von schwächeren Maxima zu erkennen. Die Bandenlagen sind der Tabelle 18 zu entnehmen.

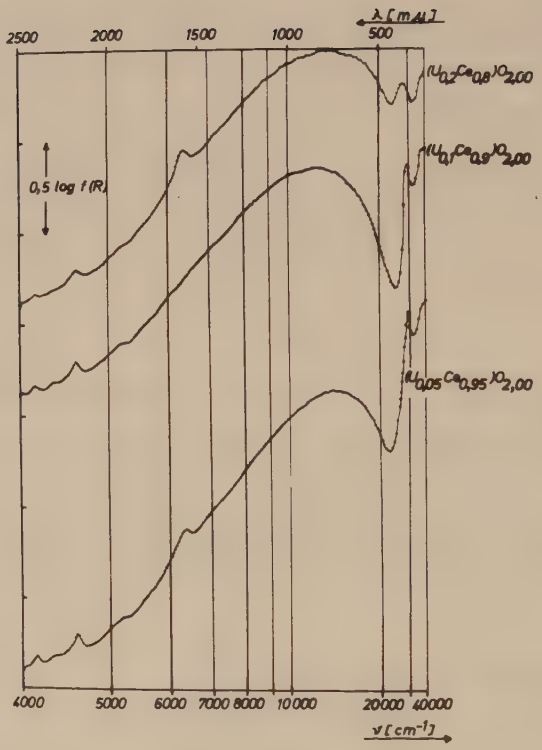


Abbildung 15 : Reflexionsspektren zweiphasiger Präparate im System $(U_xCe_{1-x})O_{2,00}$

Tabelle 18

Bandenlage (cm^{-1}) der zweiphasigen Präparate im System $(U_xCe_{1-x})O_{2,00}$

Präp.	AA 9	AA 3	AA 5
Zusammensetzung	$(U_{0,05}Ce_{0,95})O_{2,00}$	$(U_{0,1}Ce_{0,9})O_{2,00}$	$(U_{0,2}Ce_{0,8})O_{2,00}$
I	28571	28571	27397
II	breite unsymmetrische Banden im Bereich von 18000 - 11000	18000 - 9000	18000 - 10000
III	6944 (S)		
IV	6329	6400 (S) ?	6329
V	5181 (S)	5181 (S)	5236 (S)
VI	4566	4577	4587
VII	4310	4310	4329
VIII	4132	4132	4132 (S)
IX	4049 (S)	4049 (S)	4049 (S)

1.5.1. Diskussion der spektroskopischen Untersuchungen

Da nach Arbeiten von BEVAN[85)86)] und BRAUER et al.[87)] im System CeO_2-Ce_2O_3 ebenfalls blaue Phasen auftreten (vgl. Tabelle 19), sollte zunächst studiert werden, ob auch im Cer-Sauerstoff-System Absorptionen bei ähnlichen Wellenzahlen wie in den uranhaltigen blauen Mischkristallen gefunden werden. Dies ist tatsächlich der Fall.

Für die optischen Untersuchungen wurden drei Vertreter dieser Reihe und zwar $CeO_{1,95}$, $CeO_{1,84}$ und $CeO_{1,79}$ dargestellt. Ihre Reflexionsspektren zusammen mit denen von Ce_2O_3 und CeO_2 sind in Abbildung 16 zu finden.

Tabelle 19

Phasen im System CeO_2-Ce_2O_3 77)78)

Zusammensetzung	Phasenbreite	Struktur u. G.K. [Å]	Farbe
CeO_2	keine	CaF_2-Struktur 5,41o	gelblich
$Ce_{32}O_{58}$	$CeO_{1,812}$-$CeO_{1,895}$	rhomboedrisch $a_{hex.}$ 3,89o $c_{hex.}$ 9,838 $a_{rhomboedr.}$ 5,51o $\alpha_{rhomboedr.}$ 89,9°	dunkelblau
$Ce_{32}O_{57}$	$CeO_{1,785}$-$CeO_{1,775}$	rhomboedrisch $a_{hex.}$ 3,91o $c_{hex.}$ 9,5o2 $a_{rhomboedr.}$ 5,5o7 $\alpha_{rhomboedr.}$ 9o,2°	dunkelblau
$CeO_{1,717}$	$CeO_{1,722}$-$CeO_{1,71o}$	rhomboedrisch $a_{hex.}$ 3,921 $c_{hex.}$ 9,637 $a_{rhomboedr.}$ 5,55o $\alpha_{rhomboedr.}$ 89,6°	schwarzblau
$CeO_{1,668}$	$CeO_{1,688}$-$CeO_{1,651}$	C-Typ a=11,1o7-11,126	schwarz
Ce_2O_3	$CeO_{1,522}$-$CeO_{1,5o}$	hex. A-Typ	senfgelb

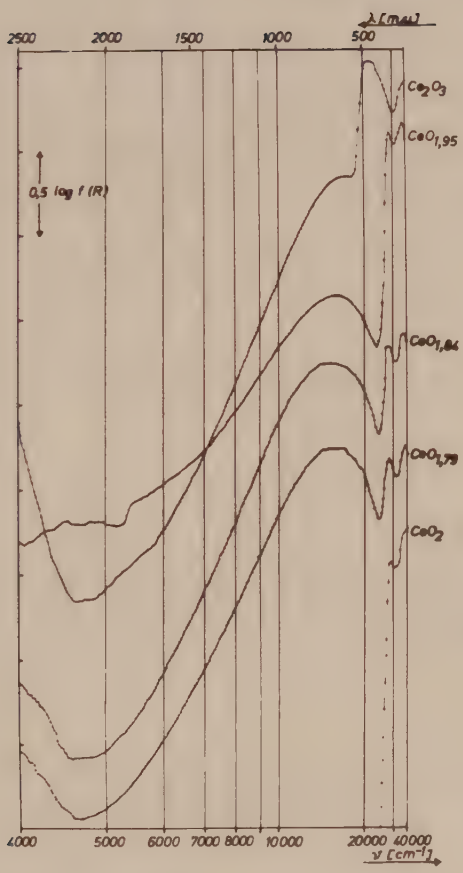


Abbildung 16 : Reflexionsspektren einiger Präparate im System CeO_2-Ce_2O_3

Die Bandenlagen sind in Tabelle 2o zusammengestellt.

Tabelle 2o

Bandenlagen (cm^{-1}) im System CeO_2-Ce_2O_3

Präp.	K1	K2	K3	K4	K5
Zusammensetzung	CeO_2	$CeO_{1,95}$	$CeO_{1,84}$	$CeO_{1,79}$	"Ce_2O_3" x)
I		37o37	37736	38462	
II	29412	28571	28169	27778	25ooo (S)
III					21739
IV		breite Banden im Bereich von			18ooo-15ooo (breite Schulter)
		18ooo-13ooo	18ooo-13ooo	18ooo-13ooo	
V		48o8			
VI		45o5 (S)	45o5 ?(S) 4444 ?(S)	45o5 (S)	
VII		4292 (S)		4329 ?(S)	
VIII		42o2 ?(S)		4219 (S)	
IX		4o98 ?(S)			

x) Das untersuchte Präparat hat etwa die Zusammensetzung $CeO_{1,57}$ und enthält Spuren des bei der Zusammensetzung $CeO_{1,668}$ vorliegenden C-Typs (vgl. Tabelle 19).

Die Spektren der drei blauen Ce(III)-Ce(IV)-Oxide unterscheiden sich deutlich von dem Spektrum des Ce_2O_3. Die für Cer in diesem Oxid charakteristische starke Bande bei 21 739 cm^{-1} fehlt. Stattdessen tritt eine breite Bande im sichtbaren Gebiet auf. Diese Bande, die die blaue Farbe der Kristalle bedingt, ist wahrscheinlich eine Elektronendelokalisierungsbande und dürfte dann auf den Übergang des einen 4f-Elektrons vom dreiwertigen Cer in ein Leitfähigkeitsband zurückzuführen sein.

Die Ähnlichkeit der Spektren der blauen Cer-Oxide und der Cer-Uran-Oxide im Gebiet bis etwa 8ooo cm^{-1} herab, ist auffallend. Der kurzwellige Anstieg der breiten Bande liegt in beiden Systemen bei etwa den gleichen Wellenzahlen. Im $(Ce,U)O_2$-System

zeigt die Bande eine stärkere Unsymmetrie und der langwellige Abfall reicht noch weiter in den roten Teil des Spektrums.

Wenn die breite Bande im System CeO_2-Ce_2O_3 auf eine Elektronendelokalisation bzw. einen Valenzwechsel $Ce^{3+} \rightleftharpoons Ce^{4+} + e^-$ zurückgeführt wird, muß dies auch für das System CeO_2-UO_2 gelten. Dem entspricht ja auch, wie einleitend schon erwähnt wurde, daß die $(Ce,U)O_2$-Mischkristalle eine wesentlich höhere Leitfähigkeit besitzen als UO_2 und CeO_2. Ein Ladungswechsel zwischen den Cer-Ionen kann aber in den $(Ce,U)O_2$-Oxiden nur eintreten, wenn gleichzeitig ein Elektronenübergang zwischen den Uranionen stattfindet:

$$U^{4+} \rightleftharpoons U^{5+} + e \quad \text{bzw.} \quad U^{4+} + Ce^{4+} \rightleftharpoons U^{5+} + Ce^{3+}$$

Möglicherweise ist durch die beiden Vorgänge die Verbreiterung der Bande nach der langwelligen Seite im Cer-Uran-Oxid-Spektrum bedingt.

Es fragt sich nun, gibt das Spektrum auch Auskunft über das Vorhandensein von U(IV) und U(V) in den $(Ce,U)O_2$-Mischkristallen?

In die Abbildung 14 (siehe S.51) ist neben dem Spektrum von $(U_{o,5}Ce_{o,5})O_{2,oo}$ zum Vergleich auch der Absorptionsverlauf von UO_2 und der eines Mischkristalls aus der Reihe UO_2-ThO_2 von ähnlichem Urangehalt mit aufgenommen. Eine Gegenüberstellung des Absorptionsverlaufes dieser Präparate ergibt, daß bereits im braunen UO_2 die für U(IV) typischen Banden zu erkennen sind. In dem hellgrünen thoriumhaltigen Mischkristall $(U_{o,44}Th_{o,56})O_{2,oo}$ ist das U(IV)-Spektrum noch wesentlich besser aufgelöst.

Die Cer-Uran-Oxide, $(Ce,U)O_{2,oo}$, absorbieren dagegen auch im langwelligen Bereich so stark, daß der Nachweis für das Vorliegen von U(IV) nicht mit Sicherheit erbracht werden kann.

Im Spektrum der zweiphasigen cerreichen $(Ce,U)O_2$-Präparate treten jedoch im langwelligen Teil deutlich einige schwache Banden hervor. Bemerkenswert ist, daß in den Ansätzen mit 2o und 5o % Uran (AA 9 und AA 5) bei 6329 cm^{-1} x) ein Maximum

---

x) Bei Präparat AA 3 $(U_{o,1}Ce_{o,9})O_{2,oo}$ liegt in diesem Bereich vermutlich eine Schulter.

liegt, denn diese Absorption findet sich an der gleichen Stelle, an der in den Mischkristallen von $(U_{0,5}Th_{0,5})O_{2,25}$ mit ThO_2 die stärkste Bande der Uranyl(V)-Gruppierung liegt (vgl. S.29). Neben dieser für fünfwertiges Uran charakteristischen Absorption treten zwischen 4000 und 5200 cm^{-1} fünf weitere schwache Maxima auf. Eine Zuordnung dieser Banden ist nicht zweifelsfrei möglich, denn im gleichen Bereich finden sich sowohl im System Ce_2O_3-CeO_2 als auch für das vierwertige Uran Absorptionen (vgl. Tabelle 2o , S.56 und Tabelle 6o , S.159).

2. Das System $(U_xCe_{1-x})O_{2-y}$

2.1. Bisherige Untersuchungen

MARKIN et al.[82] reduzierten Mischkristalle der Zusammensetzung $(U_xCe_{1-x})O_{2,00}$ im H_2-Strom bei 1400°C. Sie erhielten bei Präparaten mit 25 , 5o und 66 % Uran Mischkristalle der Zusammensetzung $(U_xCe_{1-x})O_{2-y}$ mit y = o,o74 , o,o64 bzw. o,1o . Diese Produkte sind bei höheren Temperaturen einphasig und zerfallen bei Zimmertemperatur in zwei kubische Phasen. Der bei höherer Temperatur einphasige Mischkristall soll beim Abkühlen z.B. nach folgender Gleichung disproportionieren:

$$(U_{0,66}Ce_{0,34})O_{2-y} \longrightarrow a(U_{0,66}Ce_{0,34})O_{2,00} + b(U_{0,66}Ce_{0,34})O_{2-z}$$

Für eine derartige Reaktion spricht, daß die Gitterkonstante jeweils einer der beiden beim Zerfall entstehenden kubischen Phasen mit der des entsprechenden stöchiometrischen Mischkristalls übereinstimmt. Damit eröffnet sich, ähnlich wie bei den im vorhergehenden Abschnitt behandelten zweiphasigen cerreichen Präparaten, erneut die Möglichkeit, die spektroskopischen Eigenschaften der stöchiometrischen Mischkristalle zu untersuchen. Besonders interessiert dabei die Frage, ob auch hier die stärkste für U(V) typische Bande auftritt.

2.2. Darstellung und Gitterkonstanten

Zur Darstellung wurden homogene Mischkristalle aus der Reihe U_4O_9-CeO_2 (siehe S.67) während acht Stunden im Wasserstoffstrom bei 1200°C reduziert.
Der Sauerstoffgehalt der reduzierten Proben wurde bei Urangehalten ≥ 50 % cerimetrisch bestimmt. Die Ergebnisse, sowie die Gitterkonstanten sind in Tabelle 21 zusammengestellt.

Während MARKIN et al.[82] für eine der beiden im Gleichgewicht auftretenden kubischen Phasen die Gitterkonstante der jeweiligen stöchiometrischen Verbindung gefunden hat, werden hier mit Ausnahme des nur leicht anreduzierten Präparats AA 19 besonders auf der cerreichen Seite höhere Gitterkonstanten gefunden (Spalte I in Tabelle 21).
Die Reduktionsprodukte lassen sich in drei Gruppen einteilen:

1. Präparat AA 18 $(U_{0,66}Ce_{0,34})O_{2,17}$ bleibt bei der Reduktion einphasig. Auch MARKIN fand bei Präparaten dieser Zusammensetzung beim Abschrecken ein einphasiges Produkt.

2. Präparat AA 16 $(U_{0,5}Ce_{0,5})O_{2,125}$ und AA 19 $(U_{0,66}Ce_{0,34})O_{2,17}$ [x] wurden zu zweiphasigen Mischkristallen reduziert, wobei die eine Komponente $(U_{0,5}Ce_{0,5})O_{2,00}$ bzw. $(U_{0,66}Ce_{0,34})O_{2,00}$ sein könnte (siehe Spalte I). Die andere sollte einer Zusammensetzung $(U_{0,5}Ce_{0,5})O_{2-y}$ bzw. $(U_{0,66}Ce_{0,34})O_{2-y}$ entsprechen (siehe Spalte II).

3. Bei den übrigen Präparaten tritt die Disproportionierung offenbar in eine uranreiche (Spalte I) sowie in eine oder zwei cerreiche Komponeten (Spalte III) auf, deren Zelldimensionen wesentlich höher liegen als die unter I und II aufgeführten Werte. Diese Gitterkonstanten können mit den von BEVAN[85)86)] an den rhomboedrischen Phasen im System CeO_2-Ce_2O_3 bestimmten Größen verglichen werden (vgl. Tabelle 20).

---

x) Dieses Präparat hat die gleiche Zusammensetzung wie Präparat AA 18 , das zu einem einphasigen Produkt reduziert wurde. Auch MARKIN et al.[82] haben, vermutlich infolge unterschiedlicher Abkühlgeschwindigkeiten, einmal einphasige und das andere mal zweiphasige Präparate erhalten.

Tabelle 21

Gitterkonstanten und Zusammensetzung von Präparaten im System $(U_xCe_{1-x})O_{2-y}$ x)

Präp.	Zusammensetzung vor d. Reduktion	Zusammensetzung nach d. Reduktion	I	II	III
AA 21	$(U_{0,2}Ce_{0,8})O_{2,05}$		5,44o(5,442)		5,558 u. 5,5o4
AA 22	$(U_{0,4}Ce_{0,6})O_{2,1o}$		5,468(5,434)		5,542
AA 2o	$(U_{0,5}Ce_{0,5})O_{2,125}$	$(U_{0,5}Ce_{0,5})O_{1,88}$	5,446(5,44o) -5,467 (sehr breite Interferenzen)		5,495
AA 16	$(U_{0,5}Ce_{0,5})O_{2,125}$	$(U_{0,5}Ce_{0,5})O_{1,93}$	5,445(5,44o)	5,474	
AA 15	$(U_{0,6}Ce_{0,4})O_{2,15}$	$(U_{0,6}Ce_{0,4})O_{1,91}$	5,461(5,446)		5,513
AA 18	$(U_{0,66}Ce_{0,34})O_{2,17}$	$(U_{0,66}Ce_{0,34})O_{1,93}$	5,463(5,45o)		
AA 19	$(U_{0,66}Ce_{0,34})O_{2,17}$	$(U_{0,66}Ce_{0,34})O_{1,98}$	5,449(5,45o)	5,459	

x) In Klammern sind die jeweils an Hand der Vegardschen Geraden für die Verbindungen der Zusammensetzung $(U_xCe_{1-x})O_{2,oo}$ zu erwartenden Gitterkonstanten angegeben (vgl. Abbildung 12, S. 39).

Nach den Untersuchungen dieses Autors erweisen sich die Oxide jedoch als außerordentlich empfindlich gegenüber Luftoxydation. Da die hier dargestellten Präparate dagegen an der Luft stabil sind, ist zu vermuten, daß die in ihnen enthaltenen cerreichen Phasen durch den Einbau von etwas Uranoxid stabilisiert werden.
Die unter 3. beschriebene Reaktionsweise wurde von MARKIN et al.[82] nicht beobachtet. Möglicherweise liegt der Grund für dieses unterschiedliche Ergebnis darin, daß die hier angewendeten Temperaturen um 200°C niedriger als die von MARKIN et al. lagen. Die Klärung dieser Frage muß jedoch einer weiteren Untersuchung des Systems UO_2-CeO_2-Ce_2O_3 überlassen bleiben.

2.3. Spektroskopische Untersuchungen an zweiphasigen Präparaten im System $(U_xCe_{1-x})O_{2-y}$ und ihre Diskussion

Von zwei Präparaten aus dem System $(U_xCe_{1-x})O_{2-y}$ wurden Reflexionsspektren aufgenommen. Der Absorptionsverlauf kann Abbildung 17 entnommen werden. Die Bandenlage findet sich in Tabelle 22 .

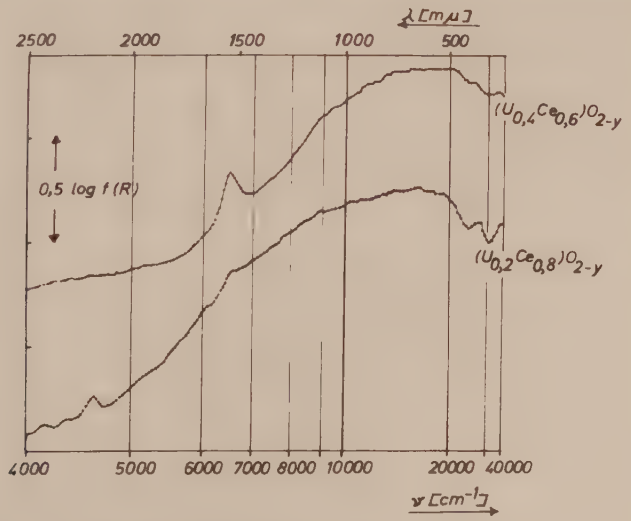


Abbildung 17 : Reflexionsspektren von $(U_{0,4}Ce_{0,6})O_{2-y}$ und $(U_{0,2}Ce_{0,8})O_{2-y}$

Tabelle 22

Bandenlage (cm^{-1}) der Reduktionsprodukte von $(U_{o,2}Ce_{o,8})O_{2,o5}$ und $(U_{o,4}Ce_{o,6})O_{2,1o}$

Präparat	AA 21	AA 22
Zusammensetzung	$(U_{o,2}Ce_{o,8})O_{2-y}$	$(U_{o,4}Ce_{o,6})O_{2-y}$
I		37714
II	27o27	24691
III	breite Banden im Bereich von 2oooo-1oooo	22ooo-1oooo
IV		74o7 ? (S)
V	6494	6494
VI	6o61 (S)	6o97 (S)
VII	5236 (S)	5181 ? (S)
VIII	4587	4566
IX		4237 ? (S)
X	4149	4149 ? (S)
XI	4o49 (S)	4149

Das Spektrum des Präparats der Zusammensetzung $(U_{o,4}Ce_{o,6})O_{2-y}$ (AA 22) zeigt neben einer breiten Absorption im Bereich von ungefähr 22 ooo - 1o ooo cm^{-1} eine scharfe Bande bei 6494 cm^{-1}. Diese liegt wieder in dem für Uranyl(V)-Gruppen charakteristischen Bereich (vgl. S.29). Obwohl das Metall:Sauerstoff-Verhältnis, wie an den Gitterkonstanten abzulesen ist, insgesamt unter zwei liegt, enthält also auch dieses Präparat fünfwertiges Uran.

Das gleiche trifft auch auf das cerreichere Reduktionsprodukt mit der Zusammensetzung $(U_{o,2}Ce_{o,8})O_{2-y}$ zu. Im Spektrum dieses Präparats machen sich weiterhin auch zwischen 4ooo und 52oo cm^{-1} schwache Maxima bemerkbar , die, wie bereits auf Seite 58 beschrieben, sowohl durch U(IV) als auch durch Cer hervorgerufen sein können.

3. Das System $UO_{2,5}$-CeO_2

Die Mischkristallreihe $(U_xCe_{1-x})O_{2+x/2}$ mit $o \leq x \leq o,5$

3.1. Darstellung, Analyse und röntgenographische Untersuchungen

Die Präparate wurden durch Umsetzung von U_3O_8 und UO_2 im Verhältnis 1 : 1 mit CeO_2 in evakuierten, abgeschmolzenen Quarzampullen gewonnen. Alle Proben wurden zunächst während drei Tagen unter langsamer Temperatursteigerung bei 6oo° bis 1ooo°C erhitzt. Danach wurde verrieben, erneut eingeschmolzen und weitere 14 Stunden bei 115o°C geglüht.
Der Oxydationsgrad der Präparate mit 5o und 4o % Uran ließ sich cerimetrisch bestimmen, allerdings war dazu für $(U_{o,4}Ce_{o,6})O_{2,2o}$ bereits ein 7-tägiges Behandeln mit heißer Cer(IV)-sulfat-Lösung erforderlich, sodaß die Bestimmung mit einem großen Fehler behaftet ist. Für Proben mit einem Urangehalt < 4o % versagt die cerimetrische Bestimmung der Oxydationsstufe.
Die röntgenographischen Untersuchungen zeigten, daß sich ausgehend von CeO_2 bis zu einem Urangehalt von 4o Mol% = $(U_{o,4}Ce_{o,6})O_{2,2o}$ homogene kubische Mischkristalle bilden, deren Gitterkonstanten auf einer Geraden liegen (siehe Abbildung 18, sowie Tabelle 23).

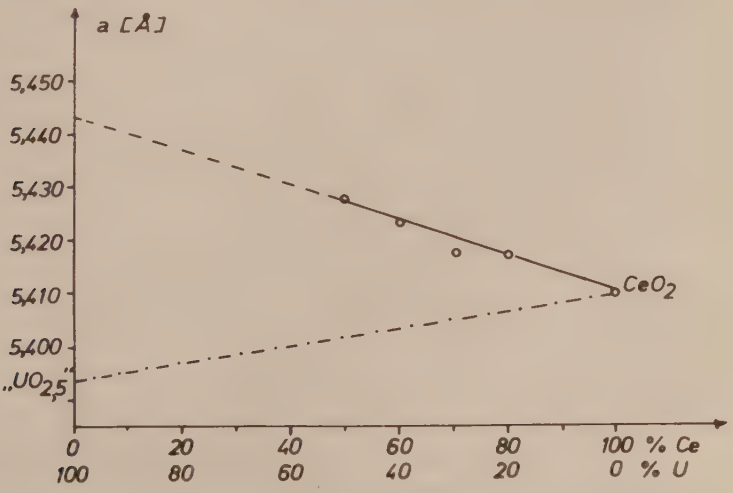


Abbildung 18 : Abhängigkeit der Gitterkonstanten vom Urangehalt im System $UO_{2,5}$-CeO_2

Tabelle 23

Gitterkonstanten, Farbe und Analysendaten im System $UO_{2,5}$-CeO_2

Präp.	Zusammensetzung ber.	gef.	Gitterkonst. [Å]	Farbe
	CeO_2		$5,41_0$	gelblich
E 1	$(U_{0,1}Ce_{0,9})O_{2,05}$		$5,41_4$	dunkelolivgrün
E 2	$(U_{0,2}Ce_{0,8})O_{2,10}$		$5,41_7$	dunkelgrau
E 7	$(U_{0,3}Ce_{0,7})O_{2,15}$		$5,41_7$	blauschwarz
E54	$(U_{0,4}Ce_{0,6})O_{2,20}$	$(U_{0,4}Ce_{0,6})O_{2,20}$	$5,42_3$	"
E76	$(U_{0,4}Ce_{0,6})O_{2,20}$		$5,42_1$	"
E78	$(U_{0,5}Ce_{0,5})O_{2,25}$		$5,42_0$ enthält viel U_3O_8	"
E84*	$(U_{0,5}Ce_{0,5})O_{2,25}$	$(U_{0,5}Ce_{0,5})O_{2,25}$	$5,42_4$	"
E85*	$(U_{0,5}Ce_{0,5})O_{2,25}$	$(U_{0,5}Ce_{0,5})O_{2,25}$	$5,42_7$	"
E 5	$(U_{0,6}Ce_{0,4})O_{2,30}$		$5,43_0$ enthält viel U_3O_8	schwarz

Dagegen erweist sich ein Präparat der Zusammensetzung $(U_{0,5}Ce_{0,5})O_{2,25}$ bereits als zweiphasig und enthält neben einer kubischen Phase größere Anteile an U_3O_8. Nach diesem Ergebnis liegt die Phasengrenze im System $UO_{2,5}$-CeO_2 in der Nähe von $(U_{0,4}Ce_{0,6})O_{2,20}$ und reicht nicht wie bei den entsprechenden thoriumhaltigen Präparaten bis zu einem Mischkristall mit 50 % Uran (vgl. S. 11).

Weitere Versuche ergaben nun, daß die Darstellung von einheitlichen Präparaten der Zusammensetzung $(U_{0,5}Ce_{0,5})O_{2,25}$ jedoch durch Oxydation von $(U_{0,5}Ce_{0,5})O_{2,125}$ (siehe S.70) bei tiefen Temperaturen, nämlich durch 24-stündiges Erhitzen an der Luft auf 500°C, gelingt, Die Gitterkonstante dieses Präparats paßt sich dem Verlauf der Zelldimensionen der uranärmeren Mischkristalle dieses Systems an (siehe Abbildung 18)[xx]. Die Indizierung bringt Tabelle 24 .

Tabelle 24

Röntgeninterferenzen von Präparat E 85* $(U_{0,5}Ce_{0,5})O_{2,25}$
$a = 5,42_4$ Å
Zählrohraufnahme mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung

ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ ber.		hkl	Int. x)
14,225	60,4	60,6		(111)	100
16,49	80,6	80,8		(200)	39
23,665	161,1	161,3		(220)	64
23,73	162,0	162,1			
28,09	221,7	221,8	α_1	(311)	62
28,165	222,8	222,9	α_2		
29,46	241,9	242,0	α_1	(222)	16
29,54	243,1	243,2	α_2		
34,61	322,6	322,6	α_1	(400)	9
34,71	324,3	324,2	α_2		
38,25	383,3	383,1	α_1	(331)	32
38,36	385,1	385,0	α_2		

xx) MARKIN et al.[82] erhielten bei der Luftoxydation von $(U_{0,5}Ce_{0,5})O_{2,00}$ ein kubisches Präparat der Zusammensetzung $(U_{0,5}Ce_{0,5})O_{2,23}$

Fortsetzung Tabelle 24 :

ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$		hkl	Int. [x]
	gef.	ber.		
39,42	403,2	403,3 α_1	(420)	23
39,53	405,1	405,3 α_2		
44,09	484,1	483,9 α_1	(422)	25
44,235	486,6	486,3 α_2		
47,56	544,5	544,4 α_1	(511/333)	28
47,705	547,2	547,1 α_2		

[x] bezogen auf (111) = 100

Durch Erhitzen des einheitlichen Oxids $(U_{0,5}Ce_{0,5})O_{2,25}$ in einer evakuierten Quarzampulle auf 1150°C konnte nun nachgewiesen werden, daß ein Mischkristall dieser Zusammensetzung nur bei tiefen Temperaturen beständig ist, bei der hohen Reaktionstemperatur ist er bereits wieder in U_3O_8 und eine kubische Phase zerfallen.

Diese Untersuchungen zeigen, daß die Phasengrenze im System $UO_{2,5}$-CeO_2 für tiefe Temperaturen bei $(U_{0,5}Ce_{0,5})O_{2,25}$ liegt. Ebenso wie bei den entsprechenden thoriumhaltigen Präparaten (vgl. S. 11) können die homogenen, cerreicheren Oxide als Mischkristalle zwischen diesem Endglied und CeO_2 (Reihe $(U_{0,5}Ce_{0,5})O_{2,25}$-$CeO_2$) aufgefaßt werden. Während nun aber im System $(U^V_{0,5}Th_{0,5})O_{2,25}$-$ThO_2$ mit wachsendem Einbau des kleineren U(V)-Ions ($r \simeq 0{,}8$ Å) [x] die Zelldimensionen erwartungsgemäß abnehmen, ist bei den entsprechenden cerhaltigen Oxiden in gleicher Richtung ein Anwachsen der Gitterkonstanten zu verzeichnen, obwohl auch in diesem System bei Ersatz des größeren Ce(IV) ($r = 0{,}97$ Å) [x] durch das kleinere U(V) die Zelldimensionen schrumpfen sollten. Dieses gegensätzliche Verhalten beider Mischkristallreihen wird besonders deutlich bei einem Vergleich der sich bei der Extrapolation für die Zelldimensionen des hypothetischen, kubisch kristallisierenden $UO_{2,5}$ ergebenden Werte: Für die Mischkristallreihe $(U_{0,5}Th_{0,5})O_{2,25}$-$ThO_2$

[x] Werte von SHANNON und PREWITT[88] für Koordinationszahl 8

ergibt sich mit $5{,}39_5$ Å eine Größe, die sehr gut in die Reihe UO_2-$UO_{2,25}$-$UO_{2,5}$ paßt (siehe S. 11 und Gitterkonstanten "$UO_{2,5}$" in Abbildung 2); dagegen leitet sich bei den cerhaltigen Oxiden mit $5{,}44_4$ Å ein viel zu hoher Wert ab.
Dieses abweichende Verhalten der cerhaltigen Oxide ließe sich verstehen, wenn der Einbau des Urans mit einem Wertigkeitswechsel beim Cer verknüpft wäre, denn allein der Ionenradius des dreiwertigen Cers (r = 1,14 Å) [x] übertrifft denjenigen von Ce(IV).

4. Das System $UO_{2,25}$-CeO_2

Mischkristallreihe $(U_xCe_{1-x})O_{2+x/4}$

4.1. Darstellung und Analyse

Die Präparate wurden durch Erhitzen von U_3O_8 und UO_2 im Verhältnis 1 : 5 mit CeO_2 in abgeschmolzenen, evakuierten Quarzampullen bei zuletzt 1150 °C gewonnen. Die Oxydationsgradbestimmung an Präparaten mit einem Urangehalt > 50 % geschah cerimetrisch.

4.2. Gitterkonstanten und Phasenverhältnisse

Die Gitterkonstanten, Farbe und Analysenergebnisse sind in Tabelle 25 zusammengestellt.

Das Präparat der Zusammensetzung $(U_{0,1}Ce_{0,9})O_{2,025}$ zeigt auf der Zählrohraufnahme selbst nach mehrmaligem Erhitzen deutlich zwei kubische Phasen. Die Gitterkonstanten ergeben sich zu 5,410 und 5,419 Å.

---

x) Werte von SHANNON und PREWITT[88] für Koordinationszahl 8

Tabelle 25

Gitterkonstanten im System U_4O_9-CeO_2

Präp.	Zusammensetzung ber.	gef.	Gitterkonst. [Å]	Farbe
	CeO_2		5,41o	gelblich
E37	$(U_{o,1o}Ce_{o,9o})O_{2,o25}$		2 kub.Phasen 5,41o u. 5,419	blau
E26	$(U_{o,2o}Ce_{o,8o})O_{2,o5}$		5,419	blauschwarz
E79a	$(U_{o,2o}Ce_{o,8o})O_{2,o5}$		5,42o	blauschwarz
E8o	$(U_{o,4o}Ce_{o,6o})O_{2,1o}$		5,434	schwarz
E27	$(U_{o,5o}Ce_{o,5o})O_{2,125}$		5,437	schwarz
E81	$(U_{o,5o}Ce_{o,5o})O_{2,125}$	$(U_{o,5}Ce_{o,5})O_{2,13}$	5,437	schwarz
E41	$(U_{o,6o}Ce_{o,4o})O_{2,15}$	$(U_{o,6}Ce_{o,4})O_{2,15}$	5,442	schwarz
E82	$(U_{o,6o}Ce_{o,4o})O_{2,15}$	$(U_{o,6}Ce_{o,4})O_{2,15}$	5,443	schwarz
E39a	$(U_{o,67}Ce_{o,33})O_{2,166}$	$(U_{o,67}Ce_{o,33})O_{2,17}$	5,443	schwarz

Fortsetzung Tabelle 25 :

Präp.	Zusammensetzung ber.	gef.	Gitterkonst. [Å]	Farbe
E4o	$(U_{o,7o}Ce_{o,3o})O_{2,175}$	$(U_{o,7o}Ce_{o,3o})O_{2,175}$	kub.Phase: a = 5,444 rhomboedr.Phase: a=5,444 α=89,51°	schwarz
E42	$(U_{o,75}Ce_{o,25})O_{2,188}$		kub. u. rhomboedr. Phase	schwarz
E28	$(U_{o,8o}Ce_{o,2o})O_{2,2o}$		kub.Phase: a = 5,455 rhomboedr.Phase: a=5,45o α=89,38°	schwarz
E43	$(U_{o,9o}Ce_{o,1o})O_{2,225}$	$(U_{o,9o}Ce_{o,1o})O_{2,23}$	5,439	schwarz
	U_4O_9		5,439	schwarz

Dieses Ergebnis kann als Disproportionierung nach folgender Gleichung gedeutet werden:

$$2\ (U_{o,1}Ce_{o,9})O_{2,o25} \longrightarrow CeO_2 + (U_{o,2}Ce_{o,8})O_{2,o5}\ ,$$

die gefundenen Gitterkonstanten stimmen damit überein:

$$(a_{CeO_2} = 5{,}41o\ \text{Å}\ ;\ a_{(U_{o,2}Ce_{o,8})O_{2,o5}} = 5{,}419\ \text{Å})$$

Die Mischkristalle mit Urangehalten von 2o - 6o % sind homogen und kubisch. Ihre Gitterkonstanten liegen im Rahmen der Meßgenauigkeit auf einer Geraden (siehe Abbildung 19 , obere Hälfte).

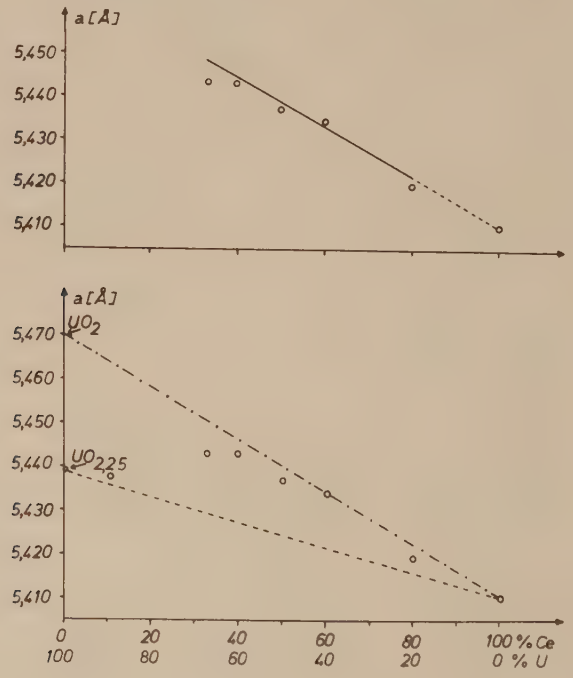


Abbildung 19 : Abhängigkeit der Gitterkonstanten vom Urangehalt im System $UO_{2,25}$-CeO_2

Das Präparat der Zusammensetzung $(U_{0,67}Ce_{0,33})O_{2,17}$ läßt sich ebenfalls kubisch indizieren [x]. Die Röntgeninterferenzen sind jedoch sehr breit und die experimentell gefundene Gitterkonstante liegt etwas unterhalb der sich für die uranärmeren Mischkristalle ergebenden Geraden. Danach dürfte also die Phasengrenze der kubischen Mischkristallreihe in der Nähe der Zusammensetzung $(U_{2/3}Ce_{1/3})O_{2,17}$ liegen.
Bei höheren Urangehalten bis etwa 80 Mol% Uran schließt sich ein zweiphasiges Gebiet an. Die Zählrohraufnahmen von Präparaten aus diesem Bereich weisen, wie die Tabellen 26 und 27 am Beispiel von $(U_{0,7}Ce_{0,3})O_{2,175}$ und $(U_{0,8}Ce_{0,2})O_{2,20}$ zeigen, sowohl die Interferenzen einer kubischen, als auch die einer rhomboedrisch kristallisierenden Phase auf.

Auf der uranreichen Seite werden, wie ein Präparat der Zusammensetzung $(U_{0,9}Ce_{0,1})O_{2,225}$ zeigt, wieder einphasige, kubisch kristallisierende Mischkristalle angetroffen [xx].
In Abbildung 19 (untere Hälfte) ist die Vegardsche Gerade eingezeichnet, die sich für Mischkristalle zwischen $UO_{2,25}$ und CeO_2 ergeben würde. Von den experimentell bestimmten Gitterkonstanten befindet sich jedoch allein der Wert des uranreichsten Präparats $(U_{0,9}Ce_{0,1})O_{2,225}$ in der Nähe dieser Geraden, während die Zelldimensionen der uranärmeren Mischkristalle sehr nahe bei der Verbindungslinie zwischen den Gitterkonstanten von UO_2 und CeO_2 liegen, und damit den Anschein erwecken, als handele es sich um Mischoxide aus dem System UO_2-CeO_2.
Die cerimetrisch bestimmten Metall:Sauerstoffverhältnisse

---

x) MARKIN et al.[82] erhielten durch partielle Oxydation von $(U_{0,66}Ce_{0,34})O_{2,00}$ unter anderem ein kubisch-einphasiges Präparat der Zusammensetzung $(U_{0,66}Ce_{0,34})O_{2,179}$ mit der Gitterkonstanten $5,44_0$ Å. Für $(U_{0,66}Ce_{0,34})O_{2,229}$ erhielten sie zwei kubische Phasen, von denen eine die Gitterkonstante $a = 5,43_7$ Å aufwies. Von der zweiten Phase konnte keine Gitterkonstante bestimmt werden.

xx) MARKIN et al.[82] fanden bei der Luftoxydation von $(U_{0,9}Ce_{0,1})O_{2,00}$ nur bei einem Metall:Sauerstoffverhältnis zwischen 2,00 und 2,18 einphasige kubische Produkte; dagegen bildeten sich für ein Metall:Sauerstoffverhältnis von 2,18 und 2,24 abweichend von den obigen experimentellen Befunden jeweils zwei kubische Phasen.

zeigen jedoch eindeutig, daß ein höherer Sauerstoffgehalt vorliegt. Das Anwachsen der Gitterkonstanten mit steigendem Urangehalt im System $UO_{2,25}$-CeO_2 kann daher, wie in der entsprechenden Mischkristallreihe $UO_{2,5}$-CeO_2 (siehe S.67), nur durch einen Wertigkeitswechsel beim Cer gedeutet werden. Daher muß die Übereinstimmung zwischen der sich bei der Extrapolation auf 1oo % Uran ergebenden Gitterkonstante und den Zelldimensionen von UO_2 als rein zufällig betrachtet werden.

Tabelle 26

Röntgeninterferenzen von Präparat E 4o $(U_{o,7}Ce_{o,3})O_{2,175}$

Zählrohraufnahme mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung

a (kub.Phase) = $5,44_4$ Å

rhomboedrische Phase: $a_{hex.} = 7,66_6$ Å $\quad a_{rhomboedr.} = 5,44_4$ Å

$c_{hex.} = 9,51_o$ Å $\quad \alpha_{rhomboedr.} = 89,5_1°$

ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 1o^3$			hkl	hkl
	gef.	ber. rhomboedr.Phase	ber. kub.Phase	(hex.Zelle)	kub.
14,o7	59,1	59,3		003	
14,215	6o,3	6o,5	6o,2	201	111
16,45	8o,2	8o,3	8o,2	202	200
23,54	159,5	159,3	16o,4	204	220
23,69	161,5	161,8		220	
27,83	218,o	218,6		205	
28,oo5	22o,5		22o,5		311
28,o5	221,1	221,1		223	
29,125	236,9	237,1		006	
29,36	24o,4		24o,6		222
29,44	241,6	242,1		402	402
34,475	32o,4	32o,6	32o,3	404	400
34,58	322,1	322,2		404	400
37,83	376,2	376,3		207	
37,86	376,7	376,9		420	
38,o85	38o,4	379,8	38o,4	405	331
38,28	383,8	383,5		421	
39,13	398,3	398,4		226	
39,24	4oo,2		4oo,4		420

Fortsetzung Tabelle 26 :

ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$			hkl	hkl
	gef.	ber. rhomboedr.Phase	ber. kub.Phase	(hex.Zelle)	kub.
39,42	403,2	403,2		422	
43,51	474,0	475,0		208	
43,64	476,3	477,2		208	
43,895	480,7		480,5		422
43,96	481,9	482,2		424	
44,11	484,5	484,6		600	
47,10	536,6	537,8		407	
47,325	540,5		540,5		511/333
47,36	541,1	541,4		425	
47,475	543,1	543,8		603	

Tabelle 27

Röntgeninterferenzen von Präparat E 28 $(U_{0,8}Ce_{0,2})O_{2,20}$

Zählrohraufnahme mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung

$a_{kub.} = 5,45_5$ Å
$a_{hex.} = 7,66_3$ Å
$c_{hex.} = 9,54_6$ Å

$a_{rhomboedr.} = 5,45_8$ Å
$\alpha_{rhomboedr.} = 89,3_5$

ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$			hkl	hkl
	gef.	ber. rhomboedr.Phase	ber. kub.Phase	(hex.Zelle)	kub.
14,03	58,7	58,7		003	
14,205	60,2	60,5	60,0	201	111
16,425	80,0	80,1		204	
23,48	158,7		159,7		220
23,695	161,5	161,9		220	
27,735	216,6	217,1		205	
27,84	218,1		219,3		311
27,97	220,0	220,3		223	
28,06	221,3	221,1		223	

Fortsetzung Tabelle 27 :

ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$			hkl	hkl
	gef.	ber. rhomboedr.Phase	ber. kub.Phase	(hex.Zelle)	kub.
28,1o	221,9	222,o		401	
28,2o	223,3	223,1		401	
29,oo	235,o	234,7		006	
29,29	239,3		239,3		222
29,435	241,5	241,6		402	
29,535	242,9				
34,44	319,8	319,7	319,o	404	400
34,53	321,3	321,3		404	
37,65	373,2	373,3		207	
37,74	374,7	375,1		207	
37,9o	377,3	377,2		420	
37,96	378,3	378,3		405	
38,o65	38o,o		378,9		311
38,285	383,2	383,7		421	
38,395	385,7	385,6			
39,o1	396,2	396,o		226	
39,125	398,2		398,8		420
39,42	4o3,2	4o3,2		422	

5. Rhomboedrische Phasen im System UO_2-CeO_2-O_2

5.1. Darstellung, Phasengrenzen und Gitterkonstanten

Wie im vorangehenden Kapitel berichtet wurde, erweist sich im System U_4O_9-CeO_2 der Bereich von 67 - 8o % Uran als zweiphasig Es werden neben kubischen auch rhomboedrische Phasen beobachtet In diesem Teil soll die Zusammensetzung der rhomboedrischen Phase und ihre Phasengrenze untersucht werden. Dazu wurden im Bereich von 4o - 83 % Uran durch umsetzung von UO_2, U_3O_8 und CeO_2 unter Luftabschluß die in Tabelle 28 aufgenommenen

Präparate dargestellt. Ihr Oxydationsgrad war so berechnet, daß er zwischen dem der Mischkristallreihen $UO_{2,5}$-CeO_2 und $UO_{2,25}$-CeO_2 lag. In der Zusammenstellung ist auch das jeweils cerimetrisch bestimmte Metall:Sauerstoffverhältnis angegeben.

Nach den Ergebnissen der röntgenographischen Untersuchungen lassen sich die Reaktionsprodukte in zwei Gruppen einteilen:

a) Präparate, die eine kubische Phase enthalten, zum Teil neben U_3O_8

b) Präparate, die eine rhomboedrische Phase enthalten, ebenfalls neben mehr oder weniger großen Mengen U_3O_8.

Vertreter der Gruppe a) finden sich für Urangehalte zwischen 4o und 67 % Uran, während rhomboedrische Phasen zwischen 65 und 85 % Uran enthalten. Diese beiden Bereiche überschneiden sich in Bezug auf den Urananteil und unterscheiden sich nur durch den Sauerstoffgehalt. Dabei konnte festgestellt werden, daß sich die rhomboedrische Phase sehr empfindlich gegen Reduktion zeigt. So ergab ein zweiter auf die Zusammensetzung $(U_{o,67}Ce_{o,33})O_{2,21}$ (E 39) berechneter Ansatz (Präparat E39a) keine rhomboedrische, sondern eine kubische Phase. Wie die Bestimmung des Metall-Sauerstoffverhältnisses zeigte, war die Reaktion bei dem zweiten Präparat auch mit einem geringen Sauerstoffverlust verbunden.

Die Auswertung der Zählrohraufnahmen zweier rhomboedrischer Präparate ist den Tabellen 3o und 31 zu entnehmen.
Wie Tabelle 28 zeigt, gelang es zwar nicht, die rhomboedrische Phase ganz frei von Spuren an U_3O_8 zu erhalten. Aus der Ähnlichkeit der an verschiedenen Präparaten erhaltenen Gitterparameter ($a_{rhomboedr.} = 5,441 \pm o,oo4$ Å, $\alpha = 89,66 \pm o,o6^o$) läßt sich jedoch bereits ablesen, daß das rhomboedrisch kristallisierende Oxid nur eine geringe Phasenbreite besitzen kann. Auch der Existenzbereich läßt sich an Hand der vorliegenden Untersuchungsergebnisse eingrenzen: Das kleinste Metall:Sauerstoffverhältnis liegt bei 2,19 und der niedrigste Urangehalt bei 65 %. Dieser Zusammensetzung entspricht das Präparat E 45 $(U_{o,65}Ce_{o,35})O_{2,19}$. Die obere Phasengrenze dürfte bei ungefähr 7o % Uran und einem mittleren

Tabelle 28

Weitere Mischkristalle im System UO_2-CeO_2-O_2 mit 4o - 83 % Uran
a) mit kubischen Phasen b) mit rhomboedrischen Phasen

	Präp.	Zusammensetzung ber.	gef.	Gitterkonst. [Å]	Bemerkungen
a)	E 73	$(U_{o,4}Ce_{o,6})O_{2,18}$		$5,42_5$	
	E 32	$(U_{o,458}Ce_{o,542})O_{2,6}$		$5,43_1$	
	E 3o	$(U_{o,5}Ce_{o,5})O_{2,225}$	$(U_{o,5}Ce_{o,5})O_{2,21}$	$5,42_8$	
	E 56	$(U_{o,5}Ce_{o,5})O_{2,225}$		$5,42_8$	wenig U_3O_8
	E 31	$(U_{o,5}Ce_{o,5})O_{2,2o}$		$5,43_4$	wenig U_3O_8
	E 57	$(U_{o,5}Ce_{o,5})O_{2,175}$	$(U_{o,5}Ce_{o,5})O_{2,175}$	$5,43_3$	Spuren U_3O_8
	E 33	$(U_{o,5}Ce_{o,5})O_{2,15}$	$(U_{o,5}Ce_{o,5})O_{2,15}$	$5,43_8$	
	E 8	$(U_{o,55}Ce_{o,45})O_{2,25}$		$5,43_3$	
	E 65	$(U_{o,6}Ce_{o,4})O_{2,21}$	$(U_{o,6}Ce_{o,4})O_{2,2o}$	$5,42_8$	wenig U_3O_8
	E 59	$(U_{o,6}Ce_{o,4})O_{2,2o}$	$(U_{o,6}Ce_{o,4})O_{2,19}$	$5,44_1$	wenig U_3O_8
	E 72	$(U_{o,6}Ce_{o,4})O_{2,18}$	$(U_{o,6}Ce_{o,4})O_{2,17}$	$5,43_8$	
	E 9	$(U_{o,625}Ce_{o,375})O_{2,25}$		$5,43_7$	viel U_3O_8
	E 13	$(U_{o,67}Ce_{o,33})O_{2,3o}$		$5,42_8$	viel U_3O_8
	E 39a	$(U_{o,67}Ce_{o,33})O_{2,21}$	$(U_{o,67}Ce_{o,33})O_{2,2o}$	$5,44_1$	Spuren U_3O_8
	E 64	$(U_{o,67}Ce_{o,33})O_{2,19}$	$(U_{o,67}Ce_{o,33})O_{2,19}$	$5,44_o$	

Fortsetzung Tabelle 28 :

	Präp.	Zusammensetzung ber.	Zusammensetzung gef.	Gitterkonst. [Å]	Bemerkungen
b)	E 45	$(U_{o,65}Ce_{o,35})O_{2,19}$	$(U_{o,65}Ce_{o,35})O_{2,19}$	$a_{rhomboedr.}$: $5,44_1$ $\alpha = 89,65^o$	Spuren U_3O_8
	E 29	$(U_{o,67}Ce_{o,33})O_{2,22}$	$(U_{o,67}Ce_{o,33})O_{2,22}$	$a_{rhomboedr.}$: $5,44_3$ $\alpha = 89,72^o$	Spuren U_3O_8
	E 39	$(U_{o,67}Ce_{o,33})O_{2,2o}$	$(U_{o,67}Ce_{o,33})O_{2,21}$	$a_{rhomboedr.}$: $5,44_4$ $\alpha = 89,6o^o$	Spuren U_3O_8
	E 11	$(U_{o,714}Ce_{o,286})O_{2,25}$		$a_{rhomboedr.}$: $5,44_4$ $\alpha = 89,6o^o$	wenig U_3O_8
	E 46	$(U_{o,75}Ce_{o,25})O_{2,225}$	$(U_{o,75}Ce_{o,25})O_{2,22}$	$a_{rhomboedr.}$: $5,43_7$ $\alpha = 89,61^o$	wenig U_3O_8
	E 58	$(U_{o,75}Ce_{o,25})O_{2,225}$		sehr breite Linien	wenig U_3O_8
	E 14	$(U_{o,75}Ce_{o,25})O_{2,3o}$		$a_{rhomboedr.}$: $5,44_4$ $\alpha = 89,6o^o$	viel U_3O_8
	E 2o	$(U_{o,833}Ce_{o,167})O_{2,25}$		sehr breite Linien	viel U_3O_8

Uran-Sauerstoffverhältnis von 2,23 liegen, denn alle uranreicheren Präparate enthalten einen relativ höheren Anteil an U_3O_8. Das bedeutet jedoch nichts anderes, als daß die mit U_3O_8 im Gleichgewicht stehende rhomboedrische Phase einen geringeren Urangehalt sowie ein kleineres Metall-Sauerstoffverhältnis als in Tabelle 28 angegeben besitzen muß. Danach läßt sich die Zusammensetzung der rhomboedrischen Phase zu $(U_{o,65-7o}Ce_{o,35-3o})O_{2,2o-2,23}$ abschätzen.
Es war nun von Interesse, durch Dichtemessungen festzustellen, ob in den rhomboedrischen Phasen der überstöchiometrische Sauerstoff auf Zwischengitterplätzen eingebaut wird, oder ob die Anionenplätze vollständig besetzt sind und Lükken im Kationengitter auftreten. Die Ergebnisse der an zwei Präparaten durchgeführten Dichtemessungen sowie die jeweils für beide Extremfälle berechneten Röntgendichten finden sich in Tabelle 29 (Diskussion der gefundenen Werte siehe nächstes Kapitel).

Tabelle 29

Vergleich der Röntgendichten und Pyknometerdichten von rhomboedrischen Phasen

Präp.	Zusammensetzung	Röntgendichten a Sauerstoff auf Zwischengitterplätzen	Röntgendichten b Lücken im Kationengitter	Pyknometerdichten
E 29	$(U_{o,67}Ce_{o,33})O_{2,22}$	9,85	8,99	$9,35_1$
E 45	$(U_{o,65}Ce_{o,35})O_{2,19}$	9,71	8,75	$9,16_o$

Tabelle 3o

Röntgeninterferenzen von Präparat E 39 $(U_{o,67}Ce_{o,33})O_{2,2o}$
Zählrohraufnahme mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung
hexagonale Zelle : rhomboedrische Zelle :
$a = 7,67_2$ Å $a_{rhomboedr.} = 5,44_4$ Å
$c = 9,49_6$ Å $\alpha_{rhomboedr.} = 89,6_o°$

ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 1o^3$		hkl
	gef.	ber.	(hexagonale Zelle)
14,13	59,6	59,3	003
14,25	6o,6	6o,4	201
16,47	8o,4	8o,2	202
23,54	159,4	159,3	2o4
23,7o	161,6	161,5	220
27,88	218,7	218,6	205
28,o3	22o,8	22o,9	223
28,o9	221,7	221,6	401
29,16	237,4	237,3	006
29,44	241,6	241,4	402 α_1
29,49	242,3	242,6	402 α_2
34,48	32o,4	32o,3	404 α_1
34,57	321,8	321,9	404 α_2
37,84	376,3	376,3	420 α_1
37,95	378,1	378,2	420 α_2
38,o2	379,3	379,5	405 α_1
38,16	381,6	381,4	405 α_2
38,22	382,7	382,9	421 α_1
38,38	385,5	384,8	421 α_2
39,14	398,5	398,2	226 α_1
39,25	4oo,3	4oo,2	226 α_2
39,38	4o2,5	4o2,6	422 α_1
39,5o	4o4,6	4o4,7	422 α_2
43,57	475,o	474,9	208 α_1
43,7o	477,2	477,3	208 α_2
43,94	481,5	481,6	424 α_1
44,o6	483,5	483,8	600 α_1
44,2o	489,5	486,3	600 α_2
46,91	533,2	533,o	009 α_1

Fortsetzung Tabelle 3o :

ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 1o^3$		hkl
	gef.	ber.	(hexagonale Zelle)
47,14	537,3	537,5	407 α_1
47,33	54o,6	54o,8	425 α_1
47,47	543,o	543,1	603 α_1
47,6o	545,2	545,8	603 α_2

Tabelle 31

Röntgeninterferenzen von Präparat E 46 $(U_{o,75}Ce_{o,25})O_{2,225}$

Zählrohraufnahme mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung

hexagonale Zelle : rhomboedrische Zelle :

$a = 7,66_2$ Å $a = 5,43_7$ Å

$c = 9,48_1$ Å $\alpha = 89,5_1°$

ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 1o^3$		hkl
	gef.	ber.	(hexagonale Zelle)
14,o75	59,1	59,o	003
14,26	6o,7	6o,6	201
16,465	8o,4	8o,2	202
23,5o5	159,1	158,9	204
23,745	162,1	162,1	220
27,825	217,9	217,9	205
28,o35	22o,9	221,o	223
28,21	223,5	222,6	401
29,o7	236,1	235,9	006
29,49	242,3	242,3	402α_1
29,565	243,5	243,5	402α_2
34,495	32o,5	32o,3	404α_1
34,575	322,o	321,9	404α_2
37,735	374,5	374,5	207α_1
37,84	376,3	376,3	207α_2
37,95	378,2	377,3	420α_1
38,oo	379,o	379,2	420α_2

Fortsetzung Tabelle 31 :

ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$		hkl
	gef.	ber.	(hexagonale Zelle)
38,01	379,2	379,2	405 α_1
38,125	381,1	381,1	405 α_2
38,303	384,1	383,8	421 α_1
38,405	385,9	385,7	421 α_2
39,075	397,3	397,3	226 α_1
39,19	399,3	399,2	226 α_2
39,45	403,8	403,5	422 α_1
39,575	405,9	405,5	422 α_2
43,43	472,6	472,7	208 α_1
43,57	475,1	475,0	208 α_2
43,98	482,2	482,0	424 α_1
44,14	485,1	485,1	600 α_1
44,385	487,5	487,5	600 α_2
46,665	529,1	530,0	009 α_1
47,07	536,1	536,2	407 α_1
47,345	540,9	540,9	425 α_1
47,515	543,9	544,0	603 α_1
47,665	546,5	546,7	603 α_2

5.2. Betrachtungen zur Struktur der rhomboedrischen Phase

In der Literatur[1)14)15)89-92)] werden eine Reihe von uranhaltigen Oxiden mit rhomboedrischer Struktur beschrieben. Sie sind gemeinsam in Tabelle 32 a)-c) zusammengestellt.
Die Strukturen dieser drei Verbindungstypen leiten sich vom Fluoritgitter ab, und stimmen mit ihm hinsichtlich der Kationenlagen überein. Dagegen ist das Kationen/Anionen-Verhältnis stets kleiner als 2 . Durch dieses Defizit an Anionen wird nun in jeweils verschiedener Weise eine Umordnung der übrigen

Anionen bewirkt, sodaß sich die Kationen-Koordination ändert und entweder eine Stauchung oder Streckung der kubischen Zelle in Richtung einer der dreizähligen Achsen resultiert. In gleicher Weise läßt sich auch die rhomboedrisch deformierte Pyrochlorstruktur aus dem CaF_2-Gitter ableiten. Einige Vertreter hierfür sind in Tabelle 32 unter d) angeführt. Auch bei diesem Typ liegt das Kationen:Anionen-Verhältnis unter 2 .

Ein Vergleich der Zusammensetzung der hier aufgefundenen rhomboedrischen Phase $(U_{o,65-7o}Ce_{o,35-3o})O_{2,2o-2,23}$ mit den unter a)-d) engeführten Verbindungen zeigt nun, daß mit dieser Phase ein neuer Verbindungstyp aufgefunden wurde, denn hier liegt das Kationen:Anionen-Verhältnis mit ungefähr 2,2o deutlich über zwei. Wie die Dichtemessungen zeigen (vgl. Tabelle 29 , S. 78), übertreffen die experimentellen Werte deutlich die für Lücken im Kationengitter berechneten Röntgendichten, sodaß angenommen werden muß, daß der Sauerstoff zumindest zum Teil auf Zwischengitterplätzen eingebaut ist. Damit leitet sich die rhomboedrische Elementarzelle von einem Fluoritgitter ab, das im Gegensatz zu den unter a)-c) in Tabelle 32 angeführten Verbindungen einen Überschuß an Sauerstoff enthält.

Als ein weiterer Unterschied zu den in Tabelle 32 angeführten rhomboedrisch kristallisierenden Verbindungen ist der hohe Urangehalt von 65 - 7o Mol% in dem hier dargestellten Strukturtyp anzuführen, während die unter a)-c) aufgeführten Oxide stets ein Urananteil von weniger als 5o % besitzen.

Tabelle 32

Verbindungen und Mischkristalle mit rhomboedrischer, vom Fluoritgitter abgeleiteter Struktur

	Zusammensetzung	Gitterkonst. in [Å] $a_{rhomboedrisch}$	$\alpha_{rhomboedrisch}$	Struktur
a)	$(U_{0,435}La_{0,565})O_{1,933}$ 15)	11,02	91,06°	rhomboedr.def. Fluoritstruktur (Lücken im Anionengitter)
	$(U_{0,400}La_{0,600})O_{1,900}$ 15)	11,03	90,9°	
b)	$Pb_2U_2O_7$ 14)	$6,84_8$	33,55°	vom $CaUO_4$-Typ
	$Na_{0,29}Pb_{1,71}U_2O_{6,86}F_{0,29}$ 1)	$6,88_6$	33,63°	abgeleitet, rhomboedrisch def. Strukt. mit Uranylgruppierungen
	$Na_{0,67}Pb_{1,33}U_2O_{6,67}F_{0,67}$ 1)	$6,77_5$	34,06°	
c)	UY_6O_{12} 89-92)	$6,53_0$	99,05°	Tb_7O_{12}-Typ
	ULu_6O_{12} 89-92)	$6,43_5$	99,05°	
	UEu_6O_{12} 89-91)	$6,64_9$	99,0°	
	UEr_6O_{12} 89-91)	$6,50_8$	99,0°	
	$U_2Y_5O_{12}$ 89-91)	$6,56_8$	99,30°	
	$U_2Y_5O_{13,5}$ 89-91)	$6,52_2$	99,33°	
d)	$Pb_2Sb_2O_7$ 93)	10,64	87,85°	rhomboedrisch def.Pyrochlor
	$Pb_2Nb_2O_7$ 14)	$10,67_5$	88,50°	
	$Pb_2Ta_2O_7$ 14)	10,7	88,25°	
	$Cd_2U_2O_7$ 14)	10,72	90,18°	rhomboedrisch def.Pyrochlor?

6. Magnetische Messungen im System $UO_{2,5}$-CeO_2

6.1. Messungen und Auswertung

Für je einen Mischkristall der Zusammensetzung $(U_{0,5}Ce_{0,5})O_{2,25}$ und $(U_{0,4}Ce_{0,6})O_{2,20}$ wurde nach der Gouy-Methode im Bereich von 81 - 453°K die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität bestimmt. Die auf ein Mol U(V) bezogenen und für den Diamagnetismus korrigierten Werte $\chi_{U^{5+}korr.}$ können Tabelle 34 (siehe S. 86) entnommen werden. Dort finden sich zum Vergleich auch die Suszeptibilitäten $\chi_{U^{5+}}$ von $(U_{0,5}Th_{0,5})O_{2,25}$ sowie von $(U_{0,4}Th_{0,6})O_{2,20}$. Für die diamagnetische Korrektur wurden folgende von SELWOOD[60] angegebenen Größen verwendet:

$$U^{5+} : -26 \cdot 10^{-6}$$
$$O^{2-} : -12 \cdot 10^{-6}$$
$$Ce^{4+} : -17 \cdot 10^{-6}$$

Für Ce^{4+} wurde zur Korrektur ein TIP von $+88 \cdot 10^{-6}$ (eigene Messung an CeO_2) verwendet.

Wie der graphischen Darstellung der Temperaturabhängigkeit der reziproken magnetischen Suszeptibilität in Abbildung 20 (siehe S.85) zu entnehmen ist, liegen die Meßpunkte jeweils auf einer zum Ursprung hin gekrümmten Kurve. Die Auswertung nach der Gleichung

$$\chi_{U^{5+}} = \frac{C}{T} + A$$

ergibt die in Tabelle 33 zusammengestellten C + A -Werte.

Tabelle 33

Vergleich der aus $\chi = C/T + A$ errechneten C- und A-Werte in den Systemen $UO_{2,5}$-CeO_2 und $UO_{2,5}$-ThO_2

Präp.	Zusammensetzung	C	A
E 85*	$(U_{0,5}Ce_{0,5})O_{2,25}$	0,168	410
E 52	$(U_{0,4}Ce_{0,6})O_{2,20}$	0,220	610
E 9	$(U_{0,5}Th_{0,5})O_{2,25}$	0,160	475
E 34	$(U_{0,4}Th_{0,6})O_{2,20}$	0,170	470

Zum Vergleich wurden auch die C- und A-Werte zweier Mischkristalle aus dem System $UO_{2,5}$-ThO_2 mit aufgenommen.

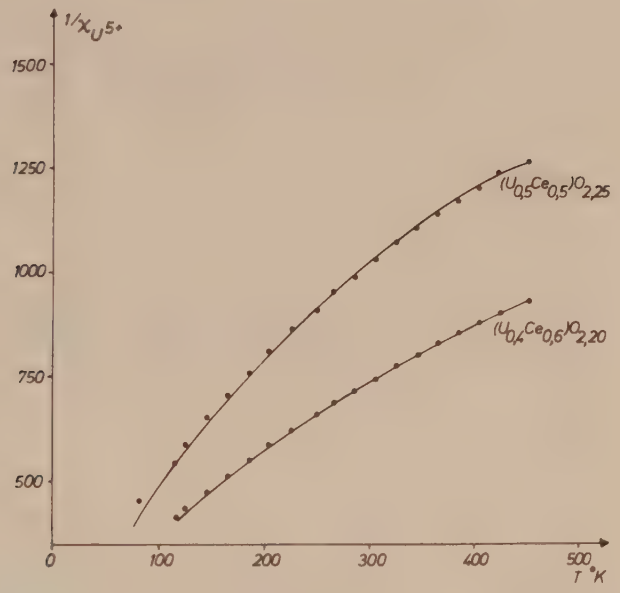


Abbildung 2o : $1/\chi$-T-Diagramm für $(U_{o,5}Ce_{o,5})O_{2,25}$ und $(U_{o,4}Ce_{o,6})O_{2,2o}$

Die gefundenen C- und A-Werte für $(U_{o,4}Ce_{o,6})O_{2,2o}$ sind wesentlich größer als die für $(U_{o,5}Ce_{o,5})O_{2,25}$ und die analogen Thoriummischkristalle gefundenen. Zudem ist die Auswertung der Suszeptibilitäten von $(U_{o,4}Ce_{o,6})O_{2,2o}$ durch die Gleichung

$$\chi = \frac{C}{T} + A$$

nur in erster Näherung möglich, was darauf zurückzuführen ist, daß in diesem Fall die Weisskonstante Θ nicht vernachlässigt werden kann.

Tabelle 34

Magnetische Messungen im System $UO_{2,5}$-CeO_2 mit fünfwertigem Uran

[°K]	$(U_{0,5}Ce_{0,5})O_{2,25}$ E 85*	$\chi_{U^{5+}} \cdot 10^6$ $(U_{0,4}Ce_{0,6})O_{2,20}$ E 52	$(U_{0,5}Th_{0,5})O_{2,25}$ B 9	$(U_{0,4}Th_{0,6})O_{2,20}$ B 34
81	2192	3243		
115	1830	2408		
125	1696	2300	1620	1649
145	1528	2105	1522	1585
165	1412	1950	1420	1457
185	1212	1810	1328	1358
205	1228	1700	1240	1280
225	1154	1605	1174	1201
250	1096	1505	1144	
265	1046	1453	1076	1102
285	1006	1390	1034	1066
305	966	1338	990	1023

Fortsetzung Tabelle 34 :

[°K]	$\chi_{U^{5+}} \cdot 10^6$			
	$(U_{0,5}Ce_{0,5})O_{2,25}$ E 85*	$(U_{0,4}Ce_{0,6})O_{2,20}$ E 52	$(U_{0,5}Th_{0,5})O_{2,25}$ B 9	$(U_{0,4}Th_{0,6})O_{2,20}$ B34
325	930	1283	960	981
345	900	1238	940	954
365	872	1198	910	931
385	850	1163	884	903
405	826	1130	856	880
425	802	1103	840	855
453	786	1068	834	830

6.2. Diskussion der magnetischen Messungen

Die Suszeptibilitäten von $(U_{0,5}Ce_{0,5})O_{2,25}$ stimmen mit denen von $(U_{0,5}Th_{0,5})O_{2,25}$ im gesamten Temperaturbereich befriedigend überein. Die Abweichungen betragen maximal 5 % und sind somit in der Größenordnung des systematischen Fehlers der verwendeten Magnetwaage.

Für $(U_{0,4}Ce_{0,6})O_{2,20}$ werden dagegen im gesamten Temperaturbereich etwa 30 - 40 % höhere Werte als für $(U_{0,4}Th_{0,6})O_{2,20}$ erhalten. Dieses Ergebnis könnte durch die Annahme gedeutet werden, daß in $(U_{0,4}Ce_{0,6})O_{2,20}$ nicht nur fünfwertiges Uran neben vierwertigem Cer vorliegt, sondern ein Teil des Cers in die Oxydationsstufe +3 übergegangen ist. Ein derartiger Wertigkeitswechsel würde jedoch auch die Gegenwart von U(VI) fordern. Auf der anderen Seite ist allerdings nicht auszuschließen, daß das Präparat bei der Darstellung etwas reduziert wurde. Zwar stimmt der gefundene Oxydationsgrad mit der Zusammensetzung $(U_{0,4}Ce_{0,6})O_{2,20}$ überein (siehe S.64 , Tabelle 23). Die relativ geringe Genauigkeit der Bestimmung schließt aber die Zusammensetzung $(U_{0,4}Ce_{0,6})O_{2,18}$ nicht aus, was bedeuten würde, daß das Präparat etwa 10 % vierwertiges Uran enthält. Aber wenn selbst dies in Rechnung gestellt wird, sind die Suszeptibilitäten von $(U_{0,4}Ce_{0,6})O_{2,20}$ immer noch etwas höher als die von $(U_{0,4}Th_{0,6})O_{2,20}$.

7. Spektroskopische Untersuchungen in den Systemen $UO_{2,5}$-CeO_2; $UO_{2,25}$-CeO_2 sowie der rhomboedrischen Phasen

7.1. Das optische Verhalten der Mischkristalle im System $UO_{2,5}$-CeO_2

Die Reflexionsspektren einiger Vertreter der Mischkristallreihe $UO_{2,5}$-CeO_2 sind in Abbildung 21 zusammengestellt.

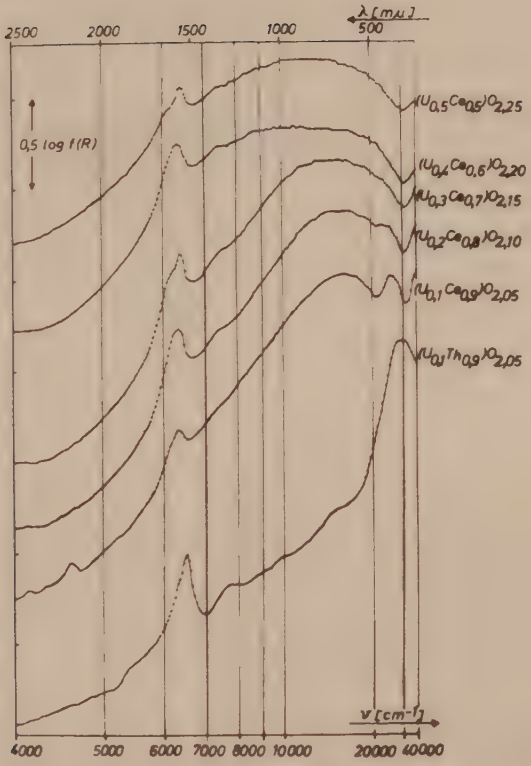


Abbildung 21 : Reflexionsspektren einiger Mischkristalle im System $UO_{2,5}$-CeO_2 sowie von $(U_{0,1}Th_{0,9})O_{2,05}$

Die Bandenlage kann Tabelle 35 entnommen werden.

Tabelle 35

Bandenlage (cm^{-1}) im System $UO_{2,5}$-CeO_2

	E 85 $(U_{o,5}Ce_{o,5})O_{2,25}$	E 54 $(U_{o,4}Ce_{o,6})O_{2,2o}$	E 7 $(U_{o,3}Ce_{o,7})O_{2,15}$
2	breite Banden im Bereich von 18 ooo - 9 ooo	18 ooo - 8 5oo	18 ooo - 11 ooo
3	-	-	-
4	74o7 (S)	7353 (S)	74o7 (S)
5	641o	6349 (S)	6349
6	6135 (S)	6o98 (S)	6135 (S)
7	-	-	-
8	-	-	-
9	-	-	-
1o	-	-	-
11	-	-	-
12	-	-	4274 (S)
13	-	-	-

	E 2 $(U_{o,2}Ce_{o,8})O_{2,1o}$	E 1 $(U_{o,1}Ce_{o,9})O_{2,o5}$	$(U_{o,1}Th_{o,9})O_{2,o5}$
1	22727	25ooo	297o6
2	breite Banden im Bereich von 18 ooo - 12 ooo	18ooo - 13ooo	-
			15152
			13898 (S)
			9615 (S)
3	-	8o65 (S)	-
4	7299 (S)	722o (S)	7634
5	6329	6329	6494
6	6211 (S)	6173 (S)	-
7	-	52o8 (S)	-
8	4878 (S)	4854 (S)	-
9	4587 (S)	4587	-
1o	4464 (S)	4444 (S)	-
11	-	4348 (S)	-
12	-	4292 (S)	-
13	4o98 ?	4132	-

Allen Mischkristallen im System $UO_{2,5}$-CeO_2 ist eine sehr breite intensive Absorption im kurzwelligen Bereich gemeinsam (Bande 2 in Tabelle 35). In dem cerreichsten Oxid $(U_{0,1}Ce_{0,9})O_{2,05}$ stimmt die Lage und Breite dieses Maximums mit der kurzwelligen Absorption im System Ce_2O_3-CeO_2 überein (vgl. die Spektren von $CeO_{1,79}$, $CeO_{1,84}$ und $CeO_{1,95}$ in Abbildung 16, S.55) und ist daher wie dort als Übergang des einen 4f-Elektrons vom dreiwertigen Cer in das Leitfähigkeitsband zu deuten. Mit wachsendem Urangehalt verbreitert sich nun Bande 2 nach kleineren Wellenzahlen hin, während der kurzwellige Teil unverändert bleibt. Diese zunehmende Bandenasymmetrie kann jedoch nur dann verstanden werden, wenn angenommen wird, daß sich in steigendem Maße auch das Uran am Leitfähigkeitsmechanismus beteiligt und dadurch das Leitfähigkeitsband verbreitert wird. Eine ähnliche Beobachtung wurde auch im System UO_2-CeO_2 gemacht (vgl. S.57).

Eine Stütze für diese Annahme ist das optische Verhalten der Mischkristalle zwischen $UO_{2,5}$ und ThO_2 (siehe S. 27). Daher ist zum Vergleich in Abbildung 21 (siehe S.89) auch das Spektrum von $(U_{0,1}Th_{0,9})O_{2,05}$ mit aufgenommen. Eine Gegenüberstellung mit dem Absorptionsverlauf im System $UO_{2,5}$-CeO_2 (vgl. auch Tabelle 35) zeigt, daß im thoriumhaltigen Oxid keine der Bande 2 entsprechende intensive Absorption beobachtet wird. Eine Beteiligung des vierwertigen Thoriums am Leitfähigkeitsmechanismus ist auch auszuschließen, da es eine Edelgaskonfiguration besitzt und somit stabil ist. In Übereinstimmung mit der Interpretation der Zelldimensionen der Reihe $UO_{2,5}$-CeO_2 (vgl. S. 67) ist also auch das optische Verhalten dieser Mischkristalle nur beim Vorliegen von Anteilen an dreiwertigem Cer zu verstehen.

Der langwellige Teil des Absorptionsverlaufs wird in allen Mischkristallen durch ein gut ausgebildetes Maximum bei 6500 - 6400 cm^{-1} (Bande 5) bestimmt, das auf der energiearmen Seite bei 6100 - 6200 cm^{-1} (Bande 6) eine Schulter trägt. Diese Absorption liegt in dem für Uranyl(V)-Gruppen charakteristischen Bereich (siehe S.31) und ist wie Bande IV im System $UO_{2,5}$-ThO_2 (siehe S.29) dem Übergang $^2\Phi_{5/2} \longrightarrow {}^2\Phi_{7/2}$ zuzuordnen. Zur Erklärung der Aufspaltung dieser Bande ließe

sich die Gegenwart von zwei Sorten von UO_2^+-Gruppen mit unterschiedlichen U-O-Abstand anführen (siehe dazu S.100).

In den Mischkristallen macht sich noch eine weitere für UO_2^+-Gruppen typische Absorption als Schulter bei 7200 - 7400 cm^{-1} (Bande 4) bemerkbar. Sie dürfte wie Bande III im analogen Thoriumsystem dem Übergang $^2\Phi_{5/2} \longrightarrow {}^2\Delta_{3/2}$ entsprechen. Weitere kurzwelliger liegende für die UO_2^+-Gruppe charakteristische Übergänge werden in den cerhaltigen Verbindungen durch die intensive Bande 2 verdeckt.
Neben diesen das U(V) in einem axialen Ligandenfeld kennzeichnenden Absorptionen zeigen die cerreichen Mischkristalle besonders im langwelligen Teil des Spektrums noch einige zusätzliche schwache Maxima (Bande 7 - 13). Sie liegen bei den gleichen Wellenzahlen wie die energieärmsten Absorptionen im System UO_2-CeO_2; ebenso wie dort ist auch hier eine eindeutige Bandenzuordnung nicht möglich, sodaß die Frage, ob es sich um U(IV)-Absorptionen oder um Interkombinationsbanden unter Beteiligung des dreiwertigen Cers handelt, offen gelassen werden muß.

7.2. Spektroskopische Untersuchungen im System $UO_{2,25}$-CeO_2

Das Reflexionsspektrum von $(U_{0,2}Ce_{0,8})O_{2,05}$ ist in Abbildung 22 dargestellt. Zum Vergleich wurden die Spektren von $(U_{0,2}Th_{0,8})O_{2,05}$ sowie eines homogenen Mischkristalls der Zusammensetzung $(U_{0,2}Ce_{0,1}Th_{0,7})O_{2,05}$ mit aufgenommen.

Ebenso wie im System $UO_{2,5}$-CeO_2 wird auch in den Mischkristallen zwischen U_4O_9 und CeO_2, wie am Spektrum von $(U_{0,2}Ce_{0,8})O_{2,05}$ abzulesen ist, der kurzwellige Teil durch eine intensive breite Bande bei 18 000 - 11 000 cm^{-1} bestimmt, die, wie unter 7.1. beschrieben, einem Übergang von Elektronen des Cers und des Urans in das Leitfähigkeitsband zuzuordnen ist. Wird in den Mischkristallen das Cer durch Th(IV) ersetzt, so verringert sich die Breite und Intensität dieser Leitfähigkeitsbande sehr rasch (vgl. das Spektrum von $(U_{0,2}Ce_{0,1}Th_{0,7})O_{2,05}$ und

$(U_{0,2}Th_{0,8})O_{2,05}$ in Abbildung 22), da sich, wie bereits unter 7.1. und 7.2. angeführt, das vierwertige Thorium mit seiner Edelgaskonfiguration nicht am Leitungsmechanismus beteiligen kann. Die Elektronen müssen daher beim Uran bzw. beim Cer lokalisiert bleiben. So zeigt der Absorptionsverlauf der beiden thoriumhaltigen Mischkristalle zwischen 12 000 und 6500 cm^{-1} eine Reihe von schlecht aufgelösten Maxima, die, wie ein Vergleich mit den Tabellen 9 und 60 (siehe S.29 und S.159) ergibt, zum einen der Absorption der UO_2^+-Gruppe (Bande 10 und 17) und zum anderen der des U(IV) zuzuordnen sind.

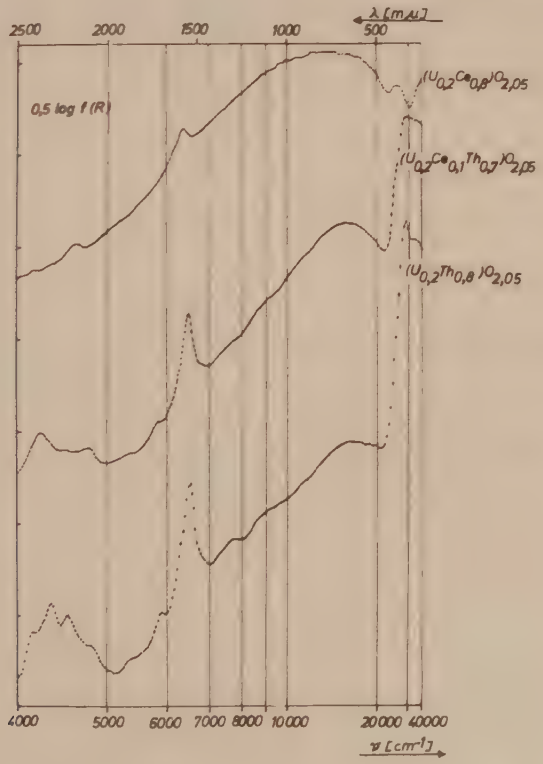


Abbildung 22 : Reflexionsspektren von $(U_{0,2}Ce_{0,8})O_{2,05}$, $(U_{0,2}Ce_{0,1}Th_{0,7})O_{2,05}$ und $(U_{0,2}Th_{0,8})O_{2,05}$

Die Bandenlage ist Tabelle 36 zu entnehmen.

Tabelle 36

Bandenlage (cm^{-1}) von $(U_{0,2}Ce_{0,8})O_{2,05}$, $(U_{0,2}Ce_{0,1}Th_{0,7})O_{2,05}$ und $(U_{0,2}Th_{0,8})O_{2,05}$

	AA 26 $(U_{0,2}Ce_{0,8})O_{2,05}$	$(U_{0,2}Ce_{0,1}Th_{0,7})O_{2,05}$	$(U_{0,2}Th_{0,8})O_{2,05}$
1	-	37037 (S)	34483 (S)
2	-	30303	29412
3	25641	25641 (S)	-
4	breite Bande im Bereich von 18 000 - 11 000	15000 breite Bande	19608
5			17857
6			16667
7			15267
8		11236 (S)	11111
9			10000 (S) ?
10		9434 (S)	9524 (S)
11			9090
12			8621
13		8333 (S)	
14		7692 (S)	7692
15			7299 (S) ?
16			6849 (S)
17	6349	6452	6494
18		5848	5882
19	5495 (S)	5376	5495 (S)
20			5326 (S)
21	5181 (S)	5128 (S)	5076 (S)
22		4762	4785
23	4608		
24	4464 (S)	4484	4505
25	4292 (S)	4310 (S)	4329
26		4237	
27	4032 (S) ?		4149

Der langwellige Bereich des Spektrums wird in den drei Mischkristallen durch eine intensive Bande (Bande 17) bestimmt, die sich von 6349 cm^{-1} in $(U_{0,2}Ce_{0,8})O_{2,05}$ über 6452 cm^{-1} $(U_{0,2}Ce_{0,1}Th_{0,7})O_{2,05}$ nach 6494 cm^{-1} in $(U_{0,2}Th_{0,8})O_{2,05}$ verschiebt. Diese Absorption entspricht dem Übergang von $^2\Phi_{5/2} \longrightarrow {}^2\Phi_{7/2}$ im Termsystem des fünfwertigen Urans bei axialem Ligandenfeld (vgl. S. 31).
Im Bereich zwischen 6000 und 4000 cm^{-1} werden in den drei Oxiden eine weitere Reihe von schwächeren Maxima (Bande 18 - 25) gefunden, die sich besonders hinsichtlich ihrer Intensität deutlich unterscheiden. Sie entsprechen zumindest zum Teil Übergängen im Termsystem des vierwertigen Urans (siehe dann auch S.58 und S. 92).

7.3. Spektroskopische Untersuchungen an rhomboedrischen Mischkristallen

Die Reflexionsspektren von $(U_{0,67}Ce_{0,33})O_{2,20}$ und $(U_{0,75}Ce_{0,25})O_{2,225}$ sind in Abbildung 23 zu finden. Die Bandenlage kann Tabelle 37 entnommen werden.

Tabelle 37

Bandenlage (cm^{-1}) zweier rhomboedrischer Präparate

	E 39 $(U_{0,67}Ce_{0,33})O_{2,20}$	E 46 $(U_{0,75}Ce_{0,25})O_{2,225}$
I	6329	6452 - 6289 (breite Bande)
II	6135 (S)	-

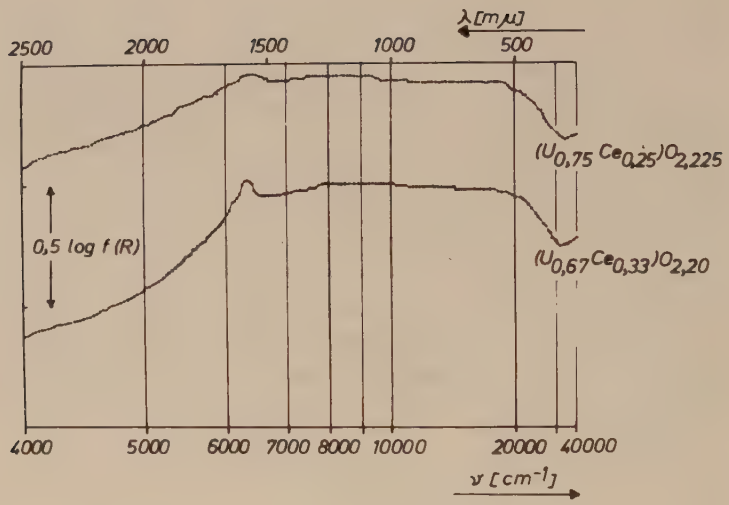


Abbildung 23 : Reflexionsspektren zweier Präparate mit rhomboedrischer Struktur

Beide Präparate absorbieren im gesamten untersuchten Spektralbereich sehr stark, woraus auf eine weitgehende Elektronendelokalisierung zu schließen ist. Nur im langwelligen Teil des Spektrums findet sich bei ca. 6300 cm^{-1} eine Absorption, die sich in $(U_{0,75}Ce_{0,25})O_{2,225}$ als schlecht aufgelöste breite Bande zu erkennen gibt, während das Maximum in $(U_{0,67}Ce_{0,33})O_{2,20}$ bei 6135 cm^{-1} noch eine Schulter trägt. In beiden Fällen handelt es sich um die intensivete, für UO_2^{+}-Gruppen charakteristische Absorption (Übergang $^2\Phi_{5/2} \longrightarrow {}^2\Phi_{7/2}$ siehe S. 31). Aus den optischen Eigenschaften ist also abzulesen, daß in den rhomboedrisch kristallisierenden Mischkristallen mit Sicherheit fünfwertiges Uran in Form von O-U-O-Gruppen vorliegt.

8. Das System U_3O_8-CeO_2

8.1. Darstellung und Gitterkonstanten

Die Präparate wurden durch Glühen von U_3O_8 mit CeO_2 in evakuierten Quarzampullen bei zuletzt 1150°C dargestellt. Mit wachsendem Urangehalt vertieft sich die Farbe der Reaktionsprodukte von gelblich nach schwarzblau.
Ausgehend von CeO_2 wurden, wie die röntgenographischen Untersuchungen zeigen, bis zur Zusammensetzung $(U_{0,375}\ Ce_{0,625})O_{2,25}$ homogene, kubisch kristallisierende Mischoxide erhalten. Dagegen erweist sich ein Präparat mit 50 % Uran bereits als zweiphasig. Es zeigt neben den Interferenzen einer kubischen Phase schon das Linienmuster von U_3O_8. Danach dürfte die Phasengrenze dieser Mischkristallreihe in der Nähe der Zusammensetzung $(U_{0,4}Ce_{0,6})O_{2,27}$ liegen. Wie der Zusammenstellung der Gitterkonstanten in Tabelle 38 zu entnehmen ist, steigen die Werte mit zunehmendem Urangehalt leicht an.

Tabelle 38

Gitterkonstanten im System U_3O_8-CeO_2

Nr.	Zusammensetzung	Gitterkonstante a [Å]
	CeO_2	$5,41_0$
E 22	$(U_{0,05}Ce_{0,95})O_{2,033}$	$5,41_0$
E 17	$(U_{0,1}Ce_{0,9})O_{2,067}$	$5,41_2$
E 24	$(U_{0,15}Ce_{0,85})O_{2,10}$	$5,41_6$
E 18	$(U_{0,2}Ce_{0,8})O_{2,133}$	$5,41_8$
E 19	$(U_{0,3}Ce_{0,7})O_{2,20}$	$5,41_7$
E 6	$(U_{0,375}Ce_{0,625})O_{2,25}$	$5,41_7$
E 25	$(U_{0,5}Ce_{0,5})O_{2,33}$	$5,41_9$
		enthält viel U_3O_8
E 23	$(U_{0,2}Ce_{0,8})O_{2,15}$	$5,41_4$

Ein Vergleich der Zelldimensionen der kubischen Phasen im System U_3O_8-CeO_2 mit denen in der Reihe $UO_{2,5}$-CeO_2 (siehe S.64) ergibt weiterhin, daß sich für die sauerstoffreicheren Oxide bei gleichem Urangehalt etwas niedrigere Werte ergeben. Legt man die von SHANNON und PREWITT[88] angegebenen Ionenradien von U(V) (o,76 Å) und U(VI) (o,75 Å) zugrunde, so werden diese geringen Differenzen auch verständlich. Deutliche Unterschiede zeigen sich dagegen im optischen Verhalten beider Mischkristallreihen bei kleineren Urangehalten (vgl. dazu die Spektren der Präparate mit 9o % CeO_2 in Abbildung 21 bzw. Abbildung 24b).

In Tabelle 39 ist weiterhin das Präparat E 23 $(U_{o,2}Ce_{o,8})O_{2,15}$ mit aufgenommen. Es wurde aus U_3O_8, UO_3 und CeO_2 dargestellt und besitzt einen höheren Sauerstoffgehalt als der entsprechende Mischkristall der Reihe U_3O_8-CeO_2. Auch dieses Oxid erweist sich als einphasig. Die Gitterkonstante liegt mit $5,41_4$ Å etwas unter dem für $(U_{o,2}Ce_{o,8})O_{2,133}$ bestimmten Wert von $5,41_8$ Å und ist mit der Annahme eines höheren U(VI)-Anteiles verträglich.

8.2. Spektroskopische Untersuchungen

Die Reflexionsspektren von einigen homogenen Mischkristallen im System U_3O_8-CeO_2 sowie der Absorptionsverlauf von $(U_{o,2}Ce_{o,8})O_{2,15}$ finden sich in Abbildung 24 a und b . Die Bandenlage ist in Tabelle 39 zusammengestellt.

Tabelle 39

Bandenlage (cm^{-1}) im System U_3O_8-CeO_2

	$(U_{o,375}Ce_{o,625})O_{2,25}$	$(U_{o,3}Ce_{o,7})O_{2,2o}$
I	-	-
II	Breite Bande im Bereich von 18 ooo - 1o ooo	18 ooo - 11 ooo
III	7462 (S) ?	7462 (S)
IV	-	-
V	639o	6329
VI	6o61 (S)	-
VII	5181 (S) ?	-
VIII	-	-

Fortsetzung Tabelle 39 :

	$(U_{0,375}Ce_{0,625})O_{2,25}$	$(U_{0,3}Ce_{0,7})O_{2,20}$
IX	-	-
X	-	4587 (S)
XI	4405 (S) ?	-
XII	4274 (S) ?	-
XIII	4158 (S) ?	-
XIV	-	-

	$(U_{0,2}Ce_{0,8})O_{2,133}$	$(U_{0,2}Ce_{0,8})O_{2,15}$
I	-	22727 (S)
II	Breite Banden im Bereich von 18 000 - 12 000	17 000 - 12 500
III	7576 (S)	7519
IV	-	-
V	6329	6410
VI	6098 (S) ?	6135 (S)
VII	5128 (S) ?	-
VIII	-	-
IX	-	-
X	4608	-
XI	-	-
XII	4310 (S)	4310 (S) ?
XIII	4149	4149
XIV	4082 (S)	-

	$(U_{0,15}Ce_{0,85})O_{2,10}$	$(U_{0,10}Ce_{0,90})O_{2,067}$	$(U_{0,05}Ce_{0,95})O_{2,033}$
I	-	25000	25316
II	Breite Bande im Bereich von 18 000 - 13 000	18 000 - 15 000	18 000 - 16 000
III	7407 (S)	7462 (S)	7462 (S)
IV	-	7611 (S)	6711
V	6431	6410	6410
VI	6135	6135	6135
VII	-	5181 (S)	5263 (S)
VIII	-	4902 (S)	-
IX	-	4793 (S)	-

Fortsetzung Tabelle 39 :

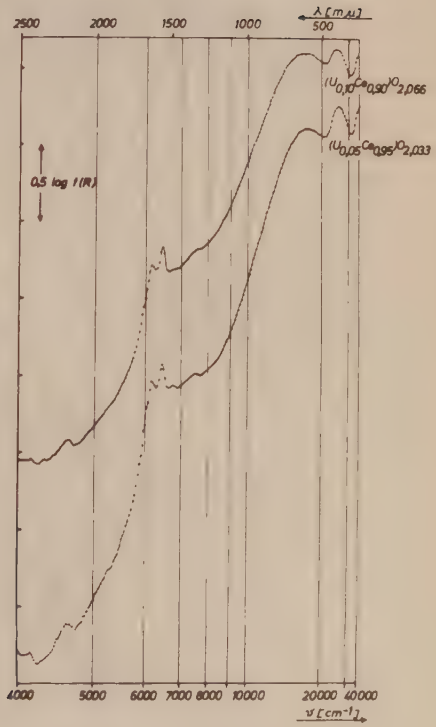
	$(U_{0,15}Ce_{0,85})O_{2,10}$	$(U_{0,10}Ce_{0,90})O_{2,067}$	$(U_{0,05}Ce_{0,95})O_{2,033}$
X	-	4608	4608
XI	-	4405 (S)	-
XII	-	4274 (S) ?	-
XIII	4184 (S) ?	4132 ?	4132 (S)
XIV	-	-	-

Der Absorptionsverlauf in der Reihe U_3O_8-CeO_2 wird in gleicher Weise wie der aller anderen Mischkristalle im System U-Ce-O durch eine intensive breite Absorption (Bande II) im kurzwelligen Teil bestimmt. Wie in der Reihe $UO_{2,5}$-CeO_2 (vgl. S. 91) ist auch hier mit steigendem Urangehalt eine zunehmende Verbreiterung nach kleineren Wellenzahlen hin zu beobachten, die wie dort auf eine wachsende Beteiligung des Urans am Leitungsmechanismus zurückzuführen ist.

In den Spektren der U_3O_8-CeO_2-Mischkristalle machen sich weiterhin einige für U(V) in einem axialen Ligandenfeld typischen Absorptionen bemerkbar. Neben Bande III, die dem Übergang $^2\Phi_{5/2} \longrightarrow {}^2\Delta_{3/2}$ entspricht, sind im Bereich zwischen 6700 - 6100 cm^{-1} die für den Übergang $^2\Phi_{5/2} \longrightarrow {}^2\Phi_{7/2}$ charakteristischen Absorptionen zu beobachten. Besonders bei kleinen Urangehalten ist nun deutlich zu erkennen, daß es sich hier nicht um eine Bande, sondern um eine Gruppe von drei Maxima (Bande IV - VI) handelt. Dieser experimentelle Befund ließe sich unter der Annahme, daß drei Sorten von $O\text{-}U^{5+}\text{-}O$-Gruppen mit unterschiedlichem U-O-Abstand vorliegen, verstehen, denn die Termaufspaltung und damit die Bandenlage reagieren besonders auf diesen Abstand sehr empfindlich (siehe S. 3o).

Eine Zuordnung der intensitätsschwachen langwelligen Maxima (Bande VII - XIV) ist wie in den übrigen cerhaltigen Systemen nicht zweifelsfrei möglich.

a



b

Abbildung 24 a und b : Reflexionsspektren im System U_3O_8-CeO_2 sowie Spektrum von $(U_{0,2}Ce_{0,8})O_{2,15}$

9. Vergleich der Systeme UO_2-ThO_2-O_2 und UO_2-CeO_2-O_2

Während sich zwischen Uran und Sauerstoff eine Reihe von Oxiden bilden, die das Uran in den Wertigkeitsstufen +4 bis +6 enthalten, ist im analogen Thoriumsystem allein das Dioxid ThO_2 mit vierwertigem Thorium stabil. Zwischen Cer und Sauerstoff existieren dagegen eine Reihe von Phasen mit drei- und vierwertigem Cer, deren Zusammensetzungen von $CeO_{1,5}$ bis CeO_2 reichen. Da nun im Unterschied zum Thorium für das Cer in oxidischen Verbindungen die Möglichkeit zu einem Wertigkeitswechsel besteht, ist anzunehmen, daß sich die Systeme UO_2-ThO_2-O_2 und UO_2-CeO_2-O_2 in dieser Hinsicht deutlich unterscheiden werden. Unter diesem Gesichtspunkt sollen daher im folgenden die einzelnen Mischkristallreihen gegenübergestellt werden (siehe dazu Verlauf der Gitterkonstanten und die Phasendiagramme für beide Systeme in den Abbildungen 25 a und b sowie 26 und 27).

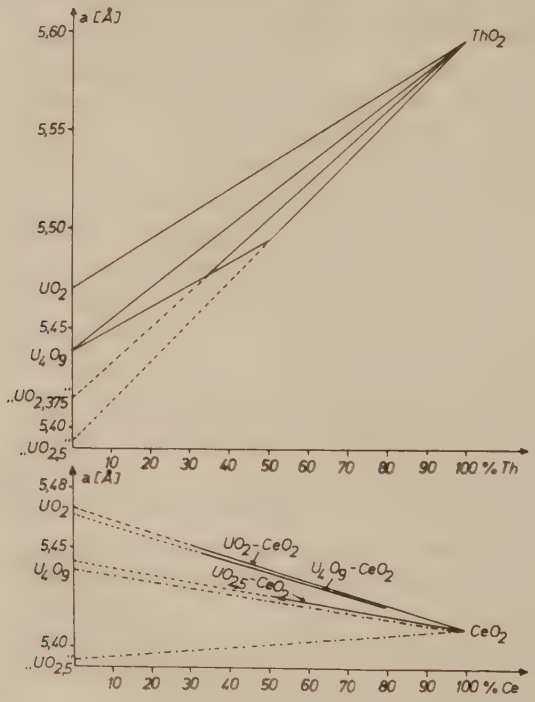


Abbildung 25 a und b : Vergleich der Gitterkonstanten in den Systemen UO_2-ThO_2-O_2 und UO_2-CeO_2-O_2

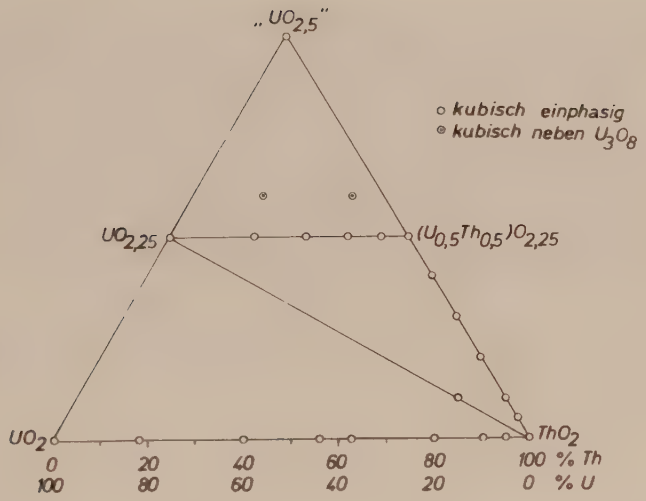


Abbildung 26 : Phasendiagramm für das System UO_2-ThO_2-O_2

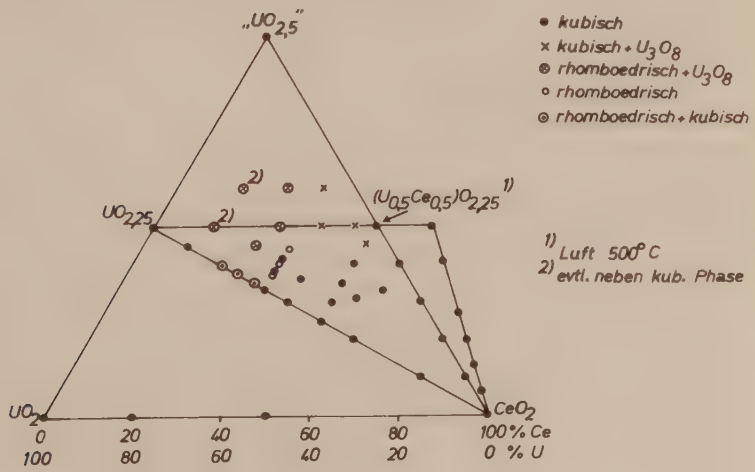


Abbildung 27 : Phasendiagramm für das System UO_2-CeO_2-O_2

Das Dioxid UO_2 bildet mit ThO_2 eine lückenlose Mischkristallreihe; dagegen sind im analogen Cersystem die Oxide mit Sicherheit nur bis zu einem Urangehalt $\geq$ 5o % einphasig. Aus der im Vergleich zu dem der entsprechenden thoriumhaltigen Mischoxiden sehr intensiven, sich über den gesamten Spektralbereich erstreckenden Absorption ist auf eine weitgehende Elektronendelokalisierung zu schließen, die formal das Vorliegen von Cer(III) und U(V) neben Cer(IV) und U(IV) voraussetzt.

Die Systeme $UO_{2,5}$-ThO_2 und $UO_{2,5}$-CeO_2 stimmen hinsichtlich der Phasenbreite ihrer Mischkristallbereiche überein. Die Gitterkonstanten der cerhaltigen Mischkristalle liegen jedoch höher als die der entsprechenden Thoriumverbindungen, was daraus abzulesen ist, daß sich bei der Extrapolation für das hypothetische, kubisch kristallisierende $UO_{2,5}$ für $UO_{2,5}$-CeO_2 mit 5,444 Å ein größerer Wert als für $UO_{2,5}$-ThO_2 (5,395 Å) ergibt. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der optischen Untersuchungen ließe sich die Zunahme der Zelldimensionen verstehen, wenn angenommen wird, daß die Mischkristalle auch dreiwertiges Cer enthalten. Da die mittlere Oxydationsstufe bei +5 liegt, wäre ein Wertigkeitswechsel beim Cer nur dann denkbar, wenn gleichzeitig ein Teil des Urans in die sechswertige Stufe überginge.

Ein weiterer Unterschied zwischen dem Thorium- und dem Cer-System besteht darin, daß $UO_{2,25}$ zwar sowohl mit $(U_{0,5}Th_{0,5})O_{2,25}$ als auch mit ThO_2 eine lückenlose Mischkristallreihe bildet, nicht aber mit den entsprechenden cerhaltigen Vertretern. Im Cersystem wird stattdessen auf der uranreichen Seite in diesem Sektor des Phasendiagramms die Bildung einer rhomboedrischen Phase beobachtet, während zwischen $UO_{2,25}$ und CeO_2 nur im Bereich von ungefähr 2o - 6o % Uran homogene Präparate entstehen. Die Gitterkonstanten dieser Reihe liegen zwar auf einer Vegardschen Geraden, allerdings übertreffen auch hier, wie im System $UO_{2,5}$-CeO_2, die Zelldimensionen die Werte, die sich aus den binären Oxiden errechnen. Zur Deutung dieser Abweichung ließe sich ebenfalls in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der optischen Untersuchungen das Vorliegen von dreiwertigem Cer anführen.

Die Systeme UO_2-ThO_2-O_2 und UO_2-CeO_2-O_2 unterscheiden sich auch hinsichtlich ihrer Fähigkeit, Sauerstoff aufzunehmen. Während es in den thoriumhaltigen Mischkristallen unter den hier gewählten experimentellen Bedingungen nur gelingt, das Uran maximal in der Oxydationsstufe +5 einzubauen, lassen sich vom CeO_2 auch mit U_3O_8 homogene Präparate erhalten. Die optischen Untersuchungen zeigen, daß ebenso wie in den anderen cerhaltigen Oxiden ein Übergang von Elektronen des Cers und des Urans in ein Leitfähigkeitsband stattfindet, der formal auch hier die Annahme von Cer in der Oxydationsstufe +3 erfordert.

Teil C

Magnetische und spektroskopische Untersuchungen im System $BaO-UO_2-O_2$

1. EINLEITUNG

Während die magnetischen und spektroskopischen Eigenschaften des U(V)-Ions in einer oktaedrischen Sauerstoffumgebung[1)19)] bereits an zahlreichen Beispielen untersucht wurden, stehen derartige Messungen für das vierwertige Uran mit der Koordinationszahl 6 gegenüber Sauerstoff noch aus.
Das Studium von Oxidsystemen mit oktaedrisch koordiniertem Uran erscheint nun besonders im Hinblick auf das magnetische Verhalten von Interesse, denn eine Reihe von Hexachloro- und -bromokomplexen[18-23)26)31)32)] zeigen für das Uran bei der Ligandenfeldsymmetrie O_h über einen weiten Temperaturbereich einen nahezu temperaturunabhängigen Paramagnetismus. Die Suszeptibilitätswerte erweisen sich nun zum einen als abhängig von der Ligandenfeldstärke und zum anderen hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit sehr empfindlich gegenüber Symmetrieerniedrigung[19)26)]. Durch magnetische Messungen an U(IV) in einer oktaedrischen Sauerstoffumgebung sollte sich daher zeigen lassen, daß der Sauerstoff entsprechend seiner Stellung in der spektrochemischen Reihe eine größere Ligandenfeldstärke besitzt, als Chlorid und Bromid. Weiterhin ist zu erwarten, daß sich eine Oktaederdeformation ebenfalls aus den magnetischen Eigenschaften ablesen läßt.
In der Literatur wurde bisher neben dem in einem rhombisch deformierten Perowskitgitter kristallisierenden $SrUO_3$[94)95)] nur eine oxidische Uran(IV)-Verbindung mit unverzerrten U-O-Oktaedern aufgeführt. Es handelt sich um das erstmals von RÜDORFF und PFITZER[96)97)] dargestellte ternäre Oxid $BaUO_3$, das als kubischer Perowskit ($a = 4{,}4o_9$ Å) beschrieben wurde. Die Verbindung konnte durch Reduktion von $BaUO_4$ im H_2-Strom oberhalb $1ooo^oC$ erhalten werden und zeigte eine gewisse Löslichkeit für BaO. Es erwies sich weiterhin, daß der Perowskit $BaUO_3$ unter Aufrechterhaltung der kubischen Struktur gleichzeitig BaO und Sauerstoff aufzunehmen vermag, sodaß insgesamt eine Phase der allgemeinen Zusammensetzung $(BaO)_xUO_{2+y}$ resultiert.

SCHOLDER und BRIXNER[94] gelang ebenfalls sowohl bei der Reduktion von $BaUO_4$ als auch bei der Umsetzung von BaO mit UO_2 die Darstellung von $BaUO_3$ (a = 4,4o Å). Auch diese Autoren stellten eine Löslichkeit von BaO in $BaUO_3$ fest; für die Grenzzusammensetzung gaben sie die Formel Ba_2UO_4 an, ohne dabei auf die Kristallstruktur einzugehen.

Die Darstellung von $BaUO_3$ wird auch von anderen Autoren[95)98-1o1)] beschrieben. Neuere, ausführlichere Untersuchungen des Systems $BaO-UO_2-O_2$ liegen besonders von TRZEBIATOWSKI und JABLONSKI[1o1)] vor. Durch Erhitzen von $BaCO_3$ und UO_2 im H_2-Strom erhielten sie ausgehend von UO_2 bis zu 5o Mol% BaO heterogene Produkte aus UO_2 und einem pseudokubischen Perowskit. Beim Molverhältnis 1 : 1 fanden sie ebenfalls den Perowskit $BaUO_3$, der als pseudokubisch mit a = $4,41_1$ Å beschrieben wurde. Nach ihren Angaben oxydiert sich $BaUO_3$ bei Zimmertemperatur bis zur Zusammensetzung $BaUO_{3,33}$ wobei die Gitterkonstante bis auf $4,39_1$ Å abnimmt. $BaCO_3$-reichere Gemische (5o - 75 Mol%) reagieren ebenfalls zu homogenen Produkten, deren Debyeogramme bei höheren BaO-Gehalten eine Reihe zusätzlicher Interferenzen aufweisen, die sich nur unter Verdoppelung der Gitterkonstanten indizieren lassen und auf einen Übergang vom Perowskit zum $(NH_4)_3FeF_6$-Typ hinweisen.

Da nach den vorgenannten Arbeiten das ternäre Oxid $BaUO_3$ sowohl hinsichtlich des Barium- als auch des Sauerstoffgehalts eine Phasenbreite besitzt, sollen sich die vorliegenden Untersuchungen außer mit den Eigenschaften von $BaUO_3$ auch mit denen von BaO-reicheren Präparaten (Bereich 5o - 66,7 Mol% BaO = $BaUO_{3+x}-Ba_2UO_{4+x}$) beschäftigen.

2. Darstellung, Gitterkonstanten und Analyse von Mischkristallen im System $BaO-UO_2-O_2$

Zur Darstellung von Mischkristallen der Zusammensetzung $(BaO)_xUO_{2+y}$ können verschiedene Wege beschritten werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde von folgenden Möglichkeiten Gebrauch gemacht:

a) Reduktion von $BaUO_4$ im Wasserstoffstrom.
b) Reduktion von Zersetzungsprodukten aus Bariumnitrat und Uranylnitrat (Einzelheiten siehe experimenteller Teil).
c) Umsetzung von $BaCO_3$ mit UO_2 im Wasserstoffstrom.
d) Zersetzung von $Ba_2U(C_2O_4)_4 \cdot 9\ H_2O$ im Wasserstoffstrom.

Der Oxydationsgrad des Urans wurde cerimetrisch und der Bariumgehalt gravimetrisch als Sulfat bestimmt. Die einzelnen Darstellungsmethoden sollen im folgenden kurz besprochen werden.

2.1. Versuche zur Darstellung von $BaUO_3$

2.1.1. Reduktion von $BaUO_4$ im H_2-Strom

Wird die Reduktion von $BaUO_4$ bei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten und Reaktionstemperaturen röntgenographisch verfolgt, so ergibt sich, daß die Reaktion nicht durch die einfache Gleichung

$$BaUO_4 + H_2 \longrightarrow BaUO_3 + H_2O$$

beschrieben werden kann.
Bei langsamer Aufheizgeschwindigkeit (5°/min) und einer maximalen Reduktionstemperatur von $1000^\circ C$ (Präparat 136 in Tabelle 4o) zeigen die Debyeogramme neben Spuren von UO_2 und einer Perowskitverbindung im wesentlichen die Interferenzen des pseudotetragonalen Pyrochlors $Ba_2U_2O_7$. Einen Ausschnitt der Zählrohraufnahme gibt Abbildung 28 a) x).

x) Nach GEA-Untersuchungen ist die Reduktion von $BaUO_4$ zu $Ba_2U_2O_7$ bereits bei $600^\circ C$ beendet; die weitere Reduktion geschieht dagegen sehr langsam und ist bei $1000^\circ C$ noch nicht abgeschlossen.

Wird bei der Reduktion dagegen schnell auf 92o°C aufgeheizt, so enthält das Gemisch neben $Ba_2U_2O_7$ bereits größere Mengen an UO_2 und Perowskit (Präparat 137 in Tabelle 4o, vgl. auch den Ausschnitt der Zählrohraufnahme in Abbildung 28 b). Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur (Präparat 139 und 139 in Tabelle 4o) gelingt es nun, den $Ba_2U_2O_7$-Anteil zum Verschwinden zu bringen, die Zählrohraufnahmen zeigen jedoch neben den Interferenzen eines Perowskits noch immer Linien von UO_2 (vgl. Abbildung 28 c).

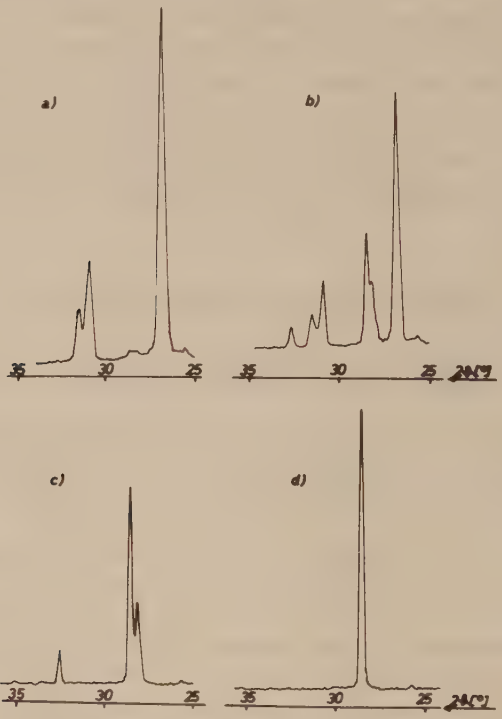


Abbildung 28 : Ausschnitte aus Zählrohraufnahmen der Reduktionsprodukte von $BaUO_4$

a) kontinuierliche Aufheizung von 5°/min bis 1ooo°C,
b) bei 92o°C (2o h),
c) bei 95o°C (2o h) und 1ooo°C (1o h),
d) eines Präparates das durch Reduktion eines Zersetzungsprodukts aus Bariumnitrat und Uranylnitrat bei 11oo°C (6 h) gewonnen wurde.

Diese Versuche ergeben, daß bei der Reduktion von $BaUO_4$ offenbar die Bildung einer BaO-reicheren Phase begünstigt ist, sodaß im Reaktionsgemisch stets noch UO_2 vorhanden bleibt. Unter den gewählten Versuchsbedingungen ist es daher nicht möglich, Präparate der Zusammensetzung $BaUO_3$ zu erhalten.

Tabelle 4o

Darstellungsbedingungen und Gitterkonstanten der bei der Reduktion von $BaUO_4$ entstehenden Phasen

Präp.	Darstellungsbedingungen	Gitterkonstanten in [Å]		
		$Ba_2U_2O_7$ (pseudotetrag.)	UO_2 (CaF_2-Strukt.)	Perowskit
136	Reduktion bei max. 1ooo°C Aufheizgeschwindigkeit 5°/min	a = 11,33$_6$ c = 11,54$_4$	Spuren	Spuren
137	92o°C 2o^h	a = 11,33$_6$ c = 11,55$_4$	a = 5,47$_o$	a = 4,42$_2$
138	95o°C 2o^h und 1ooo°C 1o^h	-	a = 5,47$_o$	a = 4,41$_o$
139	9oo°C 6^h und 1ooo°C 2^h	-	a = 5,47$_o$	a = 4,39$_4$

2.1.2. Umsetzung von $BaCO_3$ und UO_2

Werden Gemische von $BaCO_3$ und UO_2 im Verhältnis 1 : 1 im doppelwandigen Rohr (siehe S.153) bei Temperaturen zwischen 11oo° und 13oo°C im Wasserstoffstrom zur Reaktion gebracht, so bilden sich ebenfalls inhomogene Reaktionsprodukte. Die Zählrohraufnahmen zeigen ebenfalls neben den Interferenzen einer Perowskitphase stets noch das Linienmuster von UO_2. Auch unter diesen Reaktionsbedingungen ist die Bildung einer BaO-reicheren Perowskitphase gegenüber derjenigen

von $BaUO_3$ bevorzugt. Wie später gezeigt wird (siehe S.116) lassen sich dagegen bei einer Steigerung des BaO-Gehalts auf diesem Wege durchaus röntgenographisch einheitliche Reaktionsprodukte erhalten.

2.1.3. Reduktion von Zersetzungsprodukten aus Bariumnitrat und Uranylnitrat

Bei der Reduktion von Gemischen, die durch Zersetzung von Bariumnitrat und Uranylnitrat im Mol-Verhältnis 1 : 1 bei maximal 600°C erhalten wurden (siehe experimenteller Teil), im doppelwandigen Rohr bei Temperaturen zwischen 1050° und 1200°C, wurden im Gegensatz zu 2.1.1. und 2.1.2. stets einphasige Produkte erhalten. Die Zusammensetzung, Darstellungsbedingungen, Gitterkonstanten und Farben der einzelnen Präparate finden sich in Tabelle 43 . Die Zählrohraufnahmen zeigen das für Perowskite typische Interferenzmuster (vgl. Ausschnitt der Zählrohraufnahme von Präparat 142/I in Abbildung 28 d). Wie die Oxydationsgradbestimmungen ergaben, führt die Reduktion jedoch in keinem Falle zu einem ternären Oxid mit ausschließlich vierwertigem Uran, vielmehr enthalten die Reaktionsprodukte zwischen 14 und 60 % U(V). Mit abnehmender mittlerer Wertigkeit des Urans ändert sich auch das Aussehen der Debyeogramme: Bei einem hohen U(V)-Anteil (Präparat 120) lassen sich die Interferenzen kubisch indizieren und zeigen bei größeren Winkelmarken eine deutliche $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung (vgl.die Indizierung in Tabelle 42). Bei niedrigeren Oxydationsgraden geht dagegen die $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung verloren, bei hohen Winkeln tritt eine Verbreiterung der Linien auf und zum Teil ist bereits eine leichte Aufspaltung angedeutet, sodaß nur noch ein pseudokubisches, vermutlich verzerrtes Gitter vorliegen kann.
Die Gitterkonstanten der pseudokubischen, U(V)-armen Bariumuranoxide stimmen innerhalb der Fehlergrenze sowohl untereinander als auch mit dem Wert für das kubische U(V)-reichere Präparat 140 ($BaUO_{3,20}$, a = 4,408 Å) überein. Es lassen sich weiterhin im Rahmen der üblichen Genauigkeit keine Abweichungen zu den in der Literatur für $BaUO_3$ angegebenen Zelldimensionen

($4,4o_9$ bzw. $4,41_1$ Å) feststellen. In Übereinstimmung mit den Angaben von TRZEBIATOWSKI et al.[1o3] wird auch hier bei weiterer Erhöhung des U(V)-Anteils ein geringfügiges Absinken der Gitterkonstanten auf $4,39_6$ Å (Präparat 12o) festgestellt.

Diese Resultate zeigen, daß $BaUO_3$ in Übereinstimmung mit Literaturangaben[1o1] eine Phasenbreite nach der sauerstoffreichen Seite hin besitzt; entgegen den Ergebnissen anderer Autoren[94-1o1] ist es jedoch nicht gelungen, ein stöchiometrisches $BaUO_3$ darzustellen.
Über die Ergebnisse der Dichtemessungen wird gemeinsam mit der Diskussion der Phasenverhältnisse im System $BaO-UO_2-O_2$ auf S.126 berichtet.

Tabelle 41

Zusammensetzung, Darstellungsbedingungen, Gitterkonstanten und Farben der Präparate, die bei der Reduktion von Zersetzungsprodukten aus Bariumnitrat und Uranylnitrat erhalten wurden

Präp.	Zusammensetzung	mittlere Ox.-Stufe des Urans	Darstellungsbedingungen	Gitterkonstanten [Å]	Farbe
12o	$BaUO_{3,33}$	4,6o	1o5o°C (5^h)	kubisch $a = 4,39_6$	mittelbraun
14o	$BaUO_{3,2o}$	4,4o	1o8o°C ($1o^h$)	kubisch $a = 4,4o_8$	mittelbraun
147	$BaUO_{3,12}$	4,24	11oo°C (4^h) u. 12oo°C (4^h)	pseudokubisch $a = 4,41_1$	dunkelbraun
15o	$BaUO_{3,11}$	4,22	11oo°C (4^h) u. 12oo°C (4^h)	pseudokubisch $a = 4,4o_8$	dunkelbraun
142/I	$BaUO_{3,1o}$	4,2o	11oo°C (6^h)	pseudokubisch $a = 4,4o_4$	dunkelbraun
142/II	$BaUO_{3,o7}$	4,14	11oo°C (6^h) u. 12oo°C (4^h)	pseudokubisch $a = 4,4o_9$	dunkelbraun

Tabelle 42

Röntgeninterferenzen von $BaUO_{3,3o}$ (Präparat 12o)
a = 4,39$_6$ Å
Zählrohraufnahme mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung

	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 1o^3$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 1o^3$ ber.	hkl	Int. x)
	1o,o9	3o,7	3o,8	(100)	9,2o
	14,34	61,3	61,5	(110)	1oo,oo
	17,69	92,3	92,3	(111)	1,57
	2o,525	122,9	123,o	(200)	28,53
	23,o85	153,7	153,8	(210)	6,292
	25,44	184,5	184,5	(211)	47,41
α_1	29,715	245,7	245,6	(220)	17,98
α_2	29,82	247,3	247,2		
α_1	31,725	276,5	276,3	(300/221)	2,7o
α_2	31,845	278,4	278,1		
α_1	33,645	3o7,1	3o7,o	(310)	17,75
α_2	33,77	3o9,o	3o8,9		
α_1	35,53	337,7	337,7	(311)	2,o2
α_2	35,66	339,9	339,8		
α_1	37,375	368,5	368,4	(222)	4,27
α_2	37,51	37o,8	37o,6		
α_1	39,19	399,3	399,1	(32o)	o,45
α_2	39,325	4o1,6	4o1,5		
α_1	4o,965	429,8	429,8	(321)	21,12
α_2	41,11	432,3	432,3		
α_1	44,495	491,2	491,2	(400)	2,7o
α_2	44,66	494,1	494,o		
α_1	46,255	521,9	521,9	(410/322)	1,57
α_2	46,425	524,9	524,9		
α_1	48,o15	552,6	552,6	(411/330)	9,89
α_2	48,2o	555,7	555,7		
α_1	51,59	614,o	614,o	(420)	5,84
α_2	51,775	617,2	617,2		

x) bezogen auf (110) = 1oo

2.2. Perowskitphasen im System $BaO-UO_2-O_2$ mit 5o -66,7 Mol% BaO

Zur Darstellung von BaO-reicheren Perowskitphasen kann nach den Methoden b), c), d) (siehe S. 1o9) verfahren werden. Sie sind in Tabelle 43 zusammengefaßt und sollen im folgenden nach den einzelnen Darstellungsweisen getrennt besprochen werden.

Tabelle 43

Zusammensetzung, Darstellungsbedingungen, Gitterkonstanten und Farben von Perowskitphasen im System $BaO-UO_2-O_2$ mit 5o - 66,7 Mol% BaO

Präp.	Zusammensetzung	mittlere Ox.-Stufe des Urans	Darstellungs-bedingungen	Gitterkon-stanten [Å]	Farbe
b) Reduktion von Zersetzungsprodukten aus Bariumnitrat und Uranylnitrat					
151	$Ba_{1,5o}UO_{3,83}$	4,66	11oo°C (1o^h)	kubisch a = 8,85$_7$	
152	$Ba_{1,67}UO_{4,o9}$	4,84	11oo°C (1o^h)	kubisch a = 8,88$_5$	
153	$Ba_2UO_{4,53}$	5,o6	11oo°C (1o^h)	kubisch a = 8,9o$_3$	hell-braun
c) Umsetzung von $BaCO_3$ mit UO_2 im H_2-Strom					
146/I	$Ba_{1,1}UO_{3,32}$	4,44	11oo°C (6^h)	pseudokub. a = 8,79$_3$	dunkel-braun
146/II	$Ba_{1,1}UO_{3,27}$	4,34	11oo°C (6^h) 12oo°C (4^h)	pseudokub. a = 8,82$_6$	dunkel-braun
146/III	$Ba_{1,1}UO_{3,24}$	4,28	11oo°C (6^h) 12oo°C (4^h) 13oo°C (6^h)	pseudokub. a = 4,41$_3$ (enthält Spuren BaO)	dunkel-braun
148	$Ba_{1,1}UO_{3,29}$	4,38	11oo°C (4^h) 1200°C (4^h)	pseudokub. a = 8,84$_4$	dunkel-braun
149	$Ba_{1,1}UO_{3,27}$	4,34	12oo°C (6^h)	pseudokub. a = 8,84$_8$	dunkel-braun

Fortsetzung Tabelle 43 :

Präp.	Zusammensetzung	mittlere Ox.-Stufe des Urans	Darstellungs-bedingungen	Gitterkon-stanten [Å]	Farbe
d) Zersetzung von $Ba_2U(C_2O_4)_4 \cdot 9H_2O$ im H_2-Strom					
154	$Ba_2UO_{4,5}$	5,00	900°C (6^h) 1200°C (3^h)	kubisch $a = 8,90_1$	hell-braun
155	$Ba_2UO_{4,075}$	4,15	1200°C (3^h)	kubisch $a = 8,96_8$	mittel-braun

2.2.1. Umsetzung von $BaCO_3$ mit UO_2 im Wasserstoffstrom

Zur Darstellung wurden $BaCO_3$ und UO_2 im Verhältnis 1,1 : 1 , wie unter 2.1.2. beschrieben, zur Reaktion gebracht. Hierbei entstanden stets einheitliche Reaktionsprodukte. Die Zählrohraufnahmen zeigten neben den Interferenzen eines kubischen Perowskits noch eine Anzahl sehr schwacher Reflexe, die sich nur bei Verdoppelung der Gitterkonstanten indizieren lassen (vgl. dazu die Indizierung von $Ba_{1,1}UO_{3,32}$ in Tabelle 44). An dem Fehlen einer $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung bei großen Winkelmarken ist jedoch weiterhin zu erkennen, daß nur eine pseudokubische Symmetrie vorliegen kann.
Die Oxydationsgradbestimmungen ergaben für das Uran stets eine mittlere Wertigkeit von über +4 . Die Reaktion kann also nicht nach der Gleichung

$$1,1\ BaCO_3 + UO_2 \xrightarrow{H_2} Ba_{1,1}UO_3 + 1,1\ CO_2$$

abgelaufen sein; vielmehr müssen die Proben durch das bei der Zersetzung entstandene CO_2 bzw. durch das nach $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$ gebildete H_2O oxydiert worden sein.
Am Beispiel von Präparat 146 läßt sich weiterhin zeigen, daß zwischen Gitterkonstanten und Oxydationsgrad einerseits und der Höhe der angewendeten Maximaltemperatur andererseits ein

Zusammenhang besteht: Bei 1100°C (Präparat 146/I) führt die Reaktion zur Zusammensetzung $Ba_{1,1}UO_{3,32}$ mit der Gitterkonstanten $8,79_3$ Å. Eine erneute Umsetzung bei 1200°C (Präparat 146/II) läßt die mittlere Wertigkeit des Urans auf 4,34 ($Ba_{1,1}UO_{3,27}$) absinken, während sich die Gitterkonstante deutlich bis auf $8,82_6$ Å erhöht. Wird das gleiche Präparat (146/III) schließlich im H_2-Strom auf 1300°C erhitzt, ist auf der Oberfläche ein feiner, bläulichweißer Schleier von BaO zu erkennen. Die analytisch ermittelte Zusammensetzung liegt bei $Ba_{1,1}UO_{3,24}$. Die Zählrohraufnahme zeigt jedoch keine Überstrukturinterferenzen mehr; alle auftretenden Reflexe lassen sich mit der einfachen Gitterkonstanten von $4,41_3$ Å indizieren. Da nun im System $BaO-UO_2-O_2$ für eine Barium:Uranverhältnis > 1 stets das Auftreten von Überstrukturinterferenzen beobachtet wird, sie jedoch für das Verhältnis 1 : 1 fehlen, läßt sich obiges Ergebnis nur im Sinne eines Zerfalls von $Ba_{1,1}UO_{3,24}$ in $Ba_{1,0}UO_{3,14}$ und BaO erklären[x]. Der Eintritt einer derartigen Zersetzungsreaktion spricht dagegen, daß BaO bei hohen Temperaturen in $BaUO_{3,14}$ löslich ist.

Tabelle 44

Röntgeninterferenzen von $Ba_{1,1}Uo_{3,32}$ (Präparat 146/I)
$a = 8,79_3$ Å
Zählrohraufnahme mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung

ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$		hkl	Int.[xx]
	gef.	ber.		
8,63	22,6	22,6	(111)	o,75
9,98	3o,1	3o,2	(200)	7,oo
14,18	6o,o	6o,4	(220)	1oo,oo
16,695	82,6	83,o	(311)	1,68
17,45	89,9	9o,5	(222)	o,37
2o,28	12o,3	12o,7	(400)	36,34
22,225	143,1	143,4	(331)	o,73

x) Letzteres läßt sich auf den Zählrohraufnahmen nicht erkennen, da es an der Luft in röntgenamorphes $Ba(OH)_2$ übergeht.

Fortsetzung Tabelle 44 :

ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$		hkl	Int.[xx]
	gef.	ber.		
22,85	150,9	150,9	(420)	4,33
23,50	159,0	158,5	(421)	0,79
25,175	180,9	181,1	(422)	47,03
26,815	203,5	203,7	(511/333)	1,23
27,84	218,1	218,8	(520/432)	0,68
29,40	241,0	241,4	(440)	17,76
30,89	263,5	264,1	(531)	1,57
31,40	271,5	271,6	(600/442)	2,01
33,375	302,6	301,8	(620)	19,13
34,65	323,3	324,4	(533)	0,35
35,175	331,9	332,0	(622)	0,65
36,985	361,9	362,2	(444)	19,04
40,575	423,1	422,5	(642)	20,94
41,85	445,2	445,2	(731/553)	1,57
44,06	483,6	482,9	(800)	2,69
45,80	514,0	513,1	(820/644)	2,52
47,53	545,1	543,2	(822/660)	13,96
51,01	604,2	603,6	(840)	9,25

[xx] bezogen auf (220) = 100

2.2.2. Reduktion der Zersetzungsprodukte von Bariumnitrat und Uranylnitrat

In gleicher Weise wie unter 2.1.3. beschrieben, wurden die Zersetzungsprodukte von Bariumnitrat und Uranylnitrat mit einem Ba:U-Verhältnis von 1,5 : 1 bis 2 : 1 im H_2-Strom im doppelwandigen Rohr reduziert. Die Zählrohraufnahmen der homogenen Reaktionsprodukte zeigen die typischen Perowskitinterferenzen und schwach die Überstrukturinterferenzen einer Zelle mit doppelt so großer a-Achse. Mit zunehmendem BaO-Gehalt ist ein deutliches Anwachsen der Gitterkonstanten von $8,85_7$ Å ($Ba_{1,50}UO_{3,83}$) bis auf $8,90_3$ Å in $Ba_2UO_{4,53}$ festzustellen. In gleicher Richtung

nimmt die mittlere Wertigkeit des Urans von +4,66 auf +5,06 zu.

2.2.3. Zersetzung von $Ba_2U(C_2O_4)_4 \cdot 9\ H_2O$ im Wasserstoffstrom

2.2.3.1. Darstellung ternärer Barium-Uranoxide mit einem Ba:U-Verhältnis von 2 : 1

Eine weitere Darstellungsmöglichkeit für ternäre Barium-Uranoxide mit einem Ba:U-Verhältnis 2 : 1 besteht in der Zersetzung des Oxalatokomplexes $Ba_2U(C_2O_4)_4 \cdot 9\ H_2O$, der Barium und Uran bereits in der gewünschten Stöchiometrie enthält.

Die ersten Versuche, die bei Temperaturen von 600° bzw. 700°C im H_2-Strom durchgeführt wurden, ergaben inhomogene Präparate, auf deren Zählrohraufnahmen jedoch bereits die drei stärksten Perowskitlinien zu erkennen waren. Dagegen entstanden bei 1000°C einheitliche, wenn auch, wie an den relativ breiten Röntgeninterferenzen zu erkennen war, schlecht kristallisierte Perowskitphasen. Wurde bei langsamer Temperatursteigerung die Reaktionstemperatur schließlich auf 1200°C erhöht, so bildete sich ein röntgenographisch einheitliches, gut kristallisiertes Präparat, das ebenso wie die in Tabelle 43 unter b) und c) aufgeführten Präparate kubisch in einer Perowskitüberstruktur kristallisiert (vgl. dazu die Indizierung der Zählrohraufnahme von $Ba_2UO_{4,5}$, Präparat 154 , in Tabelle 45). Bei hohen Winkelmarken deutet sich eine schwache $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung an, die aber bei der Auswertung in Tabelle 45 nicht berücksichtigt wurde. Die Zellabmessungen von $8{,}90_1$ Å stimmen innerhalb der Fehlergrenze mit denen von Präparat 153 (vgl. Tabelle 43) überein, das bei gleichem Ba:U-Verhältnis auf einem anderen Weg gewonnen wurde. Auch der Oxydationsgrad des Urans ergab sich zu +5,0,was bedeutet, daß auch die Zersetzung des Oxalatkomplexes mit einer gleichzeitigen Oxydation des Urans verbunden ist.

Eine Oxydation des Urans läßt sich dagegen weitgehend verhindern, wenn $Ba_2U(C_2O_4)_4 \cdot 9\ H_2O$ sehr rasch, und zwar während 30 Minuten, auf 1200°C erhitzt und bei dieser Temperatur 3

Stunden belassen wird (Präparat 155 in Tabelle 43). Auch in diesem Fall bildet sich wieder ein geordneter Perowskit, dessen Gitterkonstante jedoch mit $8{,}96_8$ Å wesentlich höher als die der Präparate 153 und 154 liegt, die allein fünfwertiges Uran enthalten. Dieses Anwachsen der Zelldimensionen wird durch die analytisch ermittelte Zusammensetzung von $Ba_2UO_{4,1o}$ verständlich, die zeigt, daß nur noch 2o % des Urans in Form des kleineren U(V)-Ions (r = o,76 Å) vorliegen, während das wesentlich größere U(IV) (r = o,97 Å) 8o % ausmacht.

Tabelle 45

Röntgeninterferenzen von $Ba_2UO_{4,5}$ Präparat 154

a = $8{,}9o_1$ Å

Zählrohraufnahme mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung

ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 1o^3$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 1o^3$ ber.	hkl	Int. x)
8,6	22,4	22,5	(111)	2,44
9,97	3o,o	3o,o	(200)	2,35
14,15	59,8	6o,o	(220)	1oo,oo
16,685	82,5	82,5	(311)	1,83
2o,275	12o,1	12o,o	(400)	17,5o
22,15	142,2	142,5	(331)	o,85
22,8o5	15o,2	15o,o	(42o)	1,52
25,1o	179,9	18o,o	(422)	28,oo
26,73	2o2,3	2o2,5	(511/333)	1,52
29,35	2o4,3	2o4,o	(440)	6,75
3o,8o	262,2	262,5	(531)	1,46
31,3	269,9	27o,o	(600/442)	1,1o
33,21	3oo,o	3oo,o	(620)	4,7o
36,84	359,5	36o,o	(444)	2,44
38,2	382,4	382,5	(711/551)	o,75
38,5o	388,3	39o,o	(640)	o,55
4o,39	419,9	42o,o	(642)	1o,4o
41,7	442,5	442,5	(731/551)	1,22
43,85	48o,o	48o,o	(800)	o,55
47,24	539,1	54o,o	(822/660)	3,3o

x) bezogen auf (220) = 1oo

Das Präparat $Ba_2UO_{4,10}$ ist jedoch nicht stabil und erweist sich als äußerst empfindlich gegen Luftoxydation. Dabei erreicht es innerhalb weniger Tage eine Zusammensetzung in der Nähe von $Ba_2UO_{4,5}$.
Ein Vergleich der hier bestimmten Gitterkonstanten mit dem von TRZEBIATOWSKI und JABLONSKI[101)] für ein Präparat der Zusammensetzung Ba_2UO_4 ermittelten niedrigen Wert von 8,89$_3$ Å zeigt, daß diese Autoren kein Barium-Uranoxid mit ausschließlich vierwertigem Uran in Händen gehabt haben, vielmehr ergibt die gute Übereinstimmung mit dem an den $Ba_2UO_{4,5}$-Präparaten 153 und 154 in Tabelle 43 bestimmten Zelldimensionen, daß auch das Präparat der polnischen Autoren ausschließlich U(V) enthalten haben muß.

2.2.3.2. Kinetische Untersuchungen zur Zersetzung von $Ba_2U(C_2O_4)_4 \cdot 9\ H_2O$ im Wasserstoffstrom

Wie unter 2.2.3.1. beschrieben, führte die Zersetzung von $Ba_2U(C_2O_4)_4 \cdot 9\ H_2O$ im H_2-Strom je nach Aufheizungsgeschwindigkeit zu Reaktionsprodukten mit einem unterschiedlichen Uran: Sauerstoffverhältnis; es bestand daher Interesse, diese Zersetzungsreaktion mit Hilfe der GEA-Methode in einer von Dr. D. Krug im hiesigen Laboratorium entwickelten Apparatur zu verfolgen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 29 zusammengestellt.

In Abbildung 29 wurden zum Vergleich auch die Ergebnisse der Zersetzung von $U(C_2O_4)_2 \cdot 6\ H_2O$ und $Ba(C_2O_4) \cdot H_2O$ aufgenommen. Als Zersetzungsprodukte treten H_2O, CO und CO_2 auf. Um zu eindeutigen Aussagen zu kommen, wurde zwischen Ofen und Detektor in einem zweiten Versuch je ein U-Rohr mit P_2O_5 und KOH zur Absorption von H_2O bzw. CO_2 geschaltet. Dadurch konnten die einzelnen Peaks eindeutig zugeordnet werden. $U(C_2O_4)_2 \cdot 6\ H_2O$ verliert zunächst zwischen 4o und 8o°C vier Mol Kristallwasser, das fünfte Mol zwischen 1oo und 13o°C, das letzte zwischen 19o und 28o°C. Ab 3oo°C wird gleichzeitig CO und CO_2 abgespalten. Die Reaktion ist bei 5oo°C beendet. $Ba(C_2O_4) \cdot H_2O$ gibt sein Kristallwasser zwischen 8o und 19o°C ab, verliert dann zwischen 38o und 5oo°C CO, unter Bildung von $BaCO_3$ nach

$BaC_2O_4 \longrightarrow BaCO_3 + CO$, wohingegen CO_2 erst ab 620°C abgespalten wird. Die Reaktion ist bei 900°C beendet.

Deutlich verschieden von beiden Reaktionen verläuft die Zersetzung von $Ba_2U(C_2O_4)_4 \cdot 9\ H_2O$. Von 40° bis 300°C wird das Kristallwasser abgespalten. Ab 300°C wird gleichzeitig CO und CO_2 frei. Diese Reaktion scheint in der Hauptsache bei 500°C beendet zu sein. Bis ca. 800°C treten aber immer noch alle gasförmigen Zersetzungsprodukte auf. Besonders erstaunlich ist, daß selbst bei 800°C noch H_2O und CO registriert werden. Dies dürfte darauf beruhen, daß sich zwischen dem als Schutzgas verwendeten Wasserstoff und dem abgespaltenen CO_2 ein Gleichgewicht ($CO_2 + H_2 \rightleftharpoons H_2O + CO$) einstellt. Wahrscheinlich oxydieren CO_2 und das nach dieser Reaktion gebildete Wasser das U(IV) bis zur Oxydationsstufe +5 .

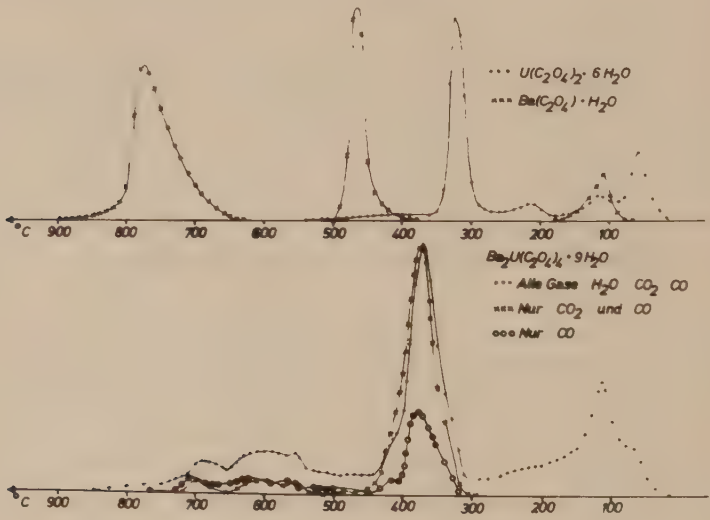


Abbildung 29 : GEA-Kurven der Zersetzung von $U(C_2O_4)_2 \cdot 6\ H_2O$, $Ba(C_2O_4) \cdot H_2O$ und $Ba_2U(C_2O_4)_4 \cdot 9\ H_2O$

3. Diskussion der Phasenverhältnisse im System $BaO-UO_2-O_2$ im Bereich von 5o - 66,7 Mol% BaO

Wie die Untersuchung der Phasenverhältnisse im System $BaO-UO_2-O_2$ mit 5o - 66,7 mol% BaO in den vorangehenden Abschnitten gezeigt hat, bildet sich in diesem Bereich eine Perowskitphase, wobei bei den gegen Luftoxydation beständigen Produkten der Oxydationsgrad des Urans mit steigendem Bariumgehalt bis auf +5 zunimmt. Da die Gitterkonstanten dieser Präparate auf einer Geraden liegen (vgl. Abbildung 3o), ist eine enge Verwandtschaft der Kristallstrukturen zu erwarten. Die Phasenverhältnisse sollen daher im folgenden unter diesem Aspekt diskutiert werden.

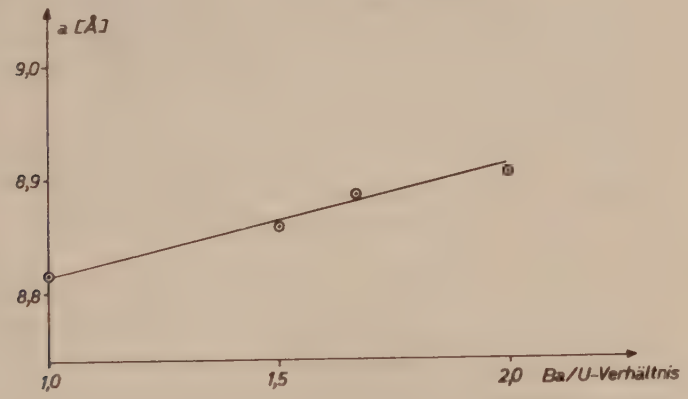


Abbildung 3o : Gitterkonstanten der bei der Reduktion von Zersetzungsprodukten aus Bariumnitrat und Uranylnitrat erhaltenen Präparate

Auf der BaO-reichen Seite des Systems zeigen die Präparate die für geordnete Perowskite typischen Debyeogramme. Die Überstrukturinterferenzen rühren dabei von einer Ordnung der Kationen in der Koordinationszahl 6 her, wie in Abbildung 31 schematisch dargestellt ist. Die neue Elementarzelle ist gegenüber der ursprünglichen Perowskitzelle 8 mal so groß . Diese Struktur wird auch als Elpasolithstruktur (Elpasolith = K_2NaAlF_6)

bezeichnet.

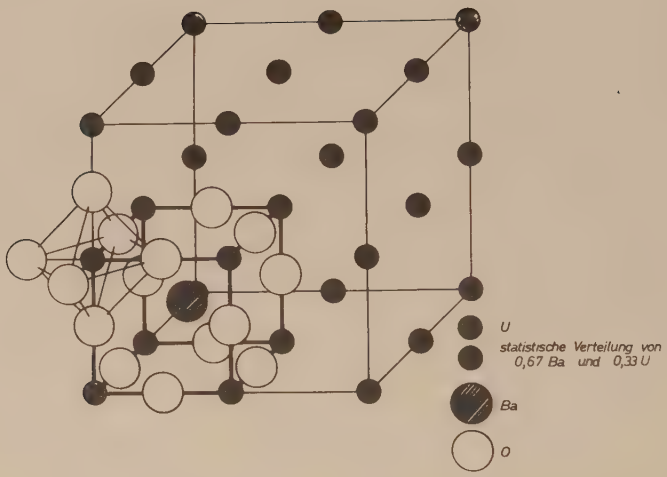


Abbildung 31 : Perowskitstruktur mit Kationenordnung bzw. Elpasolithstruktur

Das Auftreten einer Kationenordnung im Perowskitgitter ist nun immer dann zu erwarten, wenn in Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung ABO_3 die B-Plätze mit Ionen von sowohl unterschiedlicher Ladung als auch Größe besetzt sind. Damit läßt sich die für die BaO-reichsten Präparate experimentell bestimmte Zusammensetzung $Ba_2UO_{4,5}$ verstehen, denn für diese Stöchiometrie besteht die Möglichkeit, in der Elementarzelle sowohl die Kationen- als auch die Anionenplätze im Sinne von

$$Ba_8(Ba_{2,667}U_{5,333})O_{24} \qquad (A)$$

vollständig zu besetzen. In der für geordnete Perowskite üblichen Schreibweise ist danach für $Ba_2UO_{4,5}$ die Formel mit $Ba_2(Ba_{0,67}U_{1,33})O_{6,00}$ anzugeben. An dieser Formulierung ist abzulesen, daß die Kationenordnung dadurch zustande kommt, daß sich auf den Oktaederplätzen einerseits die kleinen U(V)-Ionen

(r = o,76 Å) und zum anderen je 2/3 Ba(II)-Ionen (r = 1,34 Å) und 1/3 U(V)-Ionen abwechseln. Durch Dichtemessungen wurde diese Vorstellung überprüft. Die gute Übereinstimmung zwischen der nach der unter (A) angegebenen Ionenverteilung berechneten Röntgendichte von 7,24$_3$ g/cm^3 mit dem an Präparat 154 bestimmten Wert von 7,1o g/cm^3 spricht für die Richtigkeit der Formulierung (A).

Mit diesen Vorstellungen zur Struktur von $Ba_2UO_{4,5}$ = $Ba_2(Ba_{o,67}U_{1,33})O_6$ wird auch die außerordentliche Empfindlichkeit des Sauerstoff-ärmeren Präparats $Ba_2UO_{4,1}$ = $Ba_2(Ba_{o,67}U_{1,33})O_{5,45}$ gegen Luftoxydation verständlich, denn in diesem Fall ist das Sauerstoffteilgitter nur unvollständig besetzt und besitzt naturgemäß eine starke Tendenz zur Auffüllung.

Ausgehend von der Struktur von $Ba_2(Ba_{o,67}U_{1,33})O_{6,oo}$ ist zu erwarten, daß bei Erniedrigung des Barium:Uranverhältnisses, unter Erhalt des vollständig besetzten Kationen- und Anionengitters die Bariumionen in den Oktaederlücken nach und nach durch Uran besetzt werden , wobei sich gleichzeitig die mittlere Wertigkeit des Urans erniedrigen muß. Für diese Mischkristallreihe läßt sich die allgemeine Formel:

$$Ba_2(Ba_{o,67-x}U_{1,33+x})O_6 \quad \text{mit } o \leq x \leq o,67 \qquad (B)$$

aufstellen.

Die mittlere Wertigkeit des Urans ergibt sich dann nach folgender Gleichung:

$$y = \frac{6,67 + 2\,x}{1,33 + x}$$

Als Endglied dieser Reihe ist dann mit x = o,67 die Verbindung $Ba_2(U_{o,67}U_{1,33})O_{6,oo}$ = $BaUO_3$ mit nur vierwertigem Uran und der einfachen Perowskitzelle zu erwarten. Tatsächlich lassen sich bei einem Ba:U-Verhältnis von 1 : 1 die Debyeogramme mit der einfachen Gitterkonstanten von ungefähr 4,41 Å vollständig indizieren. Völlig unerwartet ist dagegen, daß für kein Präparat die stöchiometrische Zusammensetzung $BaUO_3$ gefunden wurde, vielmehr liegt das Me:O-Verhältnis stets unter 2 : 3 . Hinsichtlich der Besetzung der Gitterplätze sind für derartige Abweichungen von der Stöchiometrie prinzipiell zwei Fälle zu diskutieren:

1) Das Anionengitter ist vollständig besetzt; für die Zusammensetzung ABO_{3+x} müssen dann Lücken im Kationengitter auftreten.

2) Das Kationengitter bleibt unangegriffen und der Überschuß an Sauerstoff besetzt Zwischengitterplätze.

In Tabelle 46 sind nun die für 1) und 2) berechneten Dichten den pyknometrisch bestimmten Größen gegenübergestellt.

Tabelle 46

Vergleich der Röntgendichten und Pyknometerdichten von Präparaten der Phase $BaUO_{3+x}$

Präp.	Zusammensetzung	Dichten (g/cm^3) berechnet für 2)	1)	Pyknometerdichten (g/cm^3)
147	$BaUO_{3,12}$	$8,28_6$	$7,96_8$	7,95
12o	$BaUO_{3,33}$	$8,38_1$	$7,58_4$	8,1o

Ein Vergleich der Werte erlaubt bei dem Sauerstoff-reichsten Präparat $BaUO_{3,33}$, für das sich zwischen 1) und 2) naturgemäß die größten Differenzen ergeben, eine eindeutige Entscheidung zu Gunsten der Vorstellung 2) mit Sauerstoff auf Zwischengitterplätzen.

Für das Präparat 147 der Zusammensetzung $BaUO_{3,12}$ wäre der experimentell bestimmte Wert mit beiden Vorstellungen verträglich. Da die Pyknometerdichten für polykristallines Material gegenüber den berechneten Größen jedoch stets um 2 bis maximal 5 % nach unten abweichen, der experimentelle Wert mit $7,9_5$ jedoch praktisch den für 2) berechneten von $7,96_8$ erreicht, mit dem für 1) ermittelten Wert jedoch auf 4 % übereinstimmt, muß auch in diesem Fall dem Zwischengittermodell der Vorzug gegeben werden.

Die Ergebnisse der Dichtemessungen stehen in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von TRZEBIATOWSKI et al.[101] und führen zu dem unerwarteten Schluß, daß in den ternären Oxiden $BaUO_{3+x}$

der überschüssige Sauerstoff Zwischengitterplätze besetzen muß. Dieses Resultat ist mit der Vorstellung, daß die Verbindungen eine Perowskitstruktur besitzen, schwer verträglich; denn bei diesem Gittertyp handelt es sich um eine dichtgepackte Struktur aus Ba^{2+}- und O^{2-}-Ionen (siehe Abbildung 31), in der für den Einbau zusätzlicher O^{2-}-Ionen, die einen Durchmesser von 2,8 Å besitzen, kein Raum zur Verfügung steht. Die Frage nach der Struktur der $BaUO_{3+x}$-Phase kann daher nicht befriedigend beantwortet werden.

Als Grund für das unerwartete Verhalten dieses Verbindungstyps läßt sich der Radius des vierwertigen Urans anführen, der mit dem von AHRENS angegebenen Wert von o,97 Å für die Koordinationszahl 6 gegenüber Sauerstoff schon sehr groß ist. Das Verhältnis $r_{U(IV)}/r_{O^{2-}}$ erreicht mit o,69 bereits fast den Wert von o,73 , für den die Koordinationszahl 8 zu erwarten ist. Die Bevorzugung von höheren Koordinationszahlen als 6 für U(IV) sowohl gegenüber Sauerstoff als auch gegenüber dem praktisch gleich großen Fluor zeigt sich auch darin, daß in der Literatur außer den beiden ternären Oxiden $BaUO_3$ und $SrUO_3$ keine weiteren Beispiele zu finden sind, in denen das vierwertige Uran oktaedrisch von Sauerstoff bzw. von Fluor umgeben ist.

Auch die beiden Barium-Uranoxide $Ba_{1,50}UO_{3,83}$ und $Ba_{1,67}UO_{4,09}$ (Präparat 151 und 152) können nicht als Mischkristalle zwischen $BaUO_3$ und $Ba_2(Ba_{0,67}U_{1,33})O_6$ der allgemeinen Zusammensetzung $Ba_2(Ba_{0,67-x}U_{1,33+x})O_6$ mit $o \leq x \leq o,67$ aufgefaßt werden, vielmehr ist auch hier als BaO-armer Partner die Phase $BaUO_{3+x}$ anzusehen. Eine Gegenüberstellung der nach (B) (vgl. S.125) berechneten mittleren Oxydationsgrade mit den experimentellen Ergebnissen in Tabelle 47 zeigt deutlich, daß stets ein höherer Sauerstoffgehalt gefunden wird. Unter der Annahme der Zusammensetzung $Ba_2(Ba_{0,67}U_{1,33})O_{6,00}$ für die BaO-reiche Komponente ergibt sich als BaO-armes Endglied für Präparat 151 die Zusammensetzung $BaUO_{3,16}$ und für Präparat 152 $BaUO_{3,26}$.

Tabelle 47

Gegenüberstellung der nach (B) $Ba_2(Ba_{o,67-x}U_{1,33+x})O_{6,oo}$ berechneten mittleren Oxydationsgrade und der experimentellen Werte

Präp.	Zusammensetzung (gef.)	mittlerer Oxydationsgrad nach (B) ber.	gef.
152	$Ba_2(Ba_{o,5o}U_{1,5o})O_{6,13o}$	4,67	4,84
151	$Ba_2(Ba_{o,4o}U_{1,6o})O_{6,128}$	4,5o	4,66
149	$Ba_2(Ba_{o,1o}U_{1,9o})O_{6,223}$	4,1o5	4,34

4. Magnetische Messungen

Von $Ba_2UO_{4,5} = Ba_2(Ba_{o,67}U_{1,33})O_6$, $Ba_2(Ba_{o,1o}U_{1,9o})O_{6+x}$ sowie von zwei Vertretern der $BaUO_{3+x}$-Phase wurden nach der Gouy-Methode im Bereich von 81 - 453°K die Temperaturabhängigkeiten der magnetischen Suszeptibilität bestimmt. Für die diamagnetische Korrektur fanden folgende von SELWOOD[6o] angegebenen Grössen Verwendung:

$$U^{4+} : -35 \cdot 1o^{-6}$$
$$U^{5+} : -26 \cdot 1o^{-6}$$
$$O^{2-} : -12 \cdot 1o^{-6}$$
$$Ba^{2+} : -32 \cdot 1o^{-6}$$

4.1. Magnetische Messungen an $Ba_2(Ba_{o,67}U_{1,33})O_6 = Ba_2UO_{4,5}$

Die magnetischen Suszeptibilitäten von $Ba_2(Ba_{o,67}U_{1,33})O_6$ weisen eine geringfügige Feldstärkenabhängigkeit auf, die durch Extrapolation gegen H_∞ eleminiert wurde. Die auf ein Mol Uran(V) bezogenen und für den Diamagnetismus korrigierten

Werte $\chi_{U^{5+}(korr.)}$ können Tabelle 48 entnommen werden. Wie die graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der reziproken magnetischen Suszeptibilität zeigt, liegen die Meßpunkte auf einer zum Ursprung hin gekrümmten Kurve (vgl. Abbildung 32). Zum Vergleich wurden in Abbildung 32 auch die Werte von KUO_3 und $RbUO_3$ [9)10)] mit aufgenommen. Die Auswertung nach der Gleichung

$$\chi = \frac{C}{T} + A$$

ergibt C = 0,031 und A = 284 · 10^{-6}. Diese Werte liegen in der gleichen Größenordnung wie sie auch für andere ternäre Uran(V)-Oxide mit U(V) in einer oktaedrischen Sauerstoffumgebung gefunden wurden (siehe dazu Tabelle 49 , S. 131).
Wie unter loc.cit. [9)] ausführlich berichtet wurde, hängt sowohl C als auch A vom U-O-Abstand ab und zwar in der Weise, daß beide Größen mit abnehmendem Ligandenfeldparameter Δ , d.h. mit wachsendem U-O-Abstand zunehmen. Zum Vergleich sind in Tabelle 49 die C- und A-Werte einiger weiterer U(V)-Verbindungen angegeben.

Tabelle 48

Magnetische Messungen an $Ba_2(Ba_{0,67}U_{1,33})O_6 = Ba_2UO_{4,5}$
Präparat 153

°K	$\chi_{U^{5+}(korr.)} \cdot 10^6$	°K	$\chi_{U^{5+}(korr.)} \cdot 10^6$
83	654	273	403
113	593	313	386
133	550	333	383
153	497	353	371
173	473	373	365
193	450	393	362
213	435	413	362
233	423	433	356
253	412	453	356

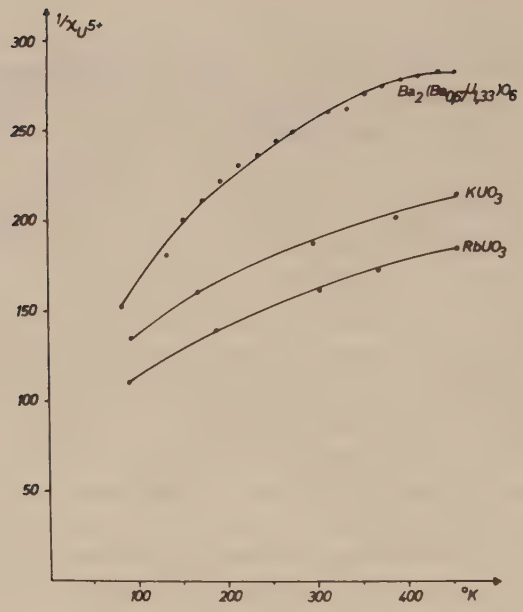


Abbildung 32 : $1/\chi$-T-Diagramm für $Ba_2UO_{4,5}$, KUO_3 und $RbUO_3$

Für $Ba_2(Ba_{0,67}U_{1,33})O_6$ kann der U-O-Abstand nur dann aus der Gitterkonstanten berechnet werden, wenn vorausgesetzt wird, daß er sich zu a/4 ergibt. Danach sollte dieser Abstand $2,22_6$ Å betragen und besäße den größten Wert der in Tabelle 49 zusammengestellten Verbindungen; die C- und A-Werte müßten somit ebenfalls am höchsten liegen. Wie der Tabelle 49 zu entnehmen ist, werden jedoch sehr viel kleinere Konstanten gefunden, die nur mit einem geringeren U-O-Abstand vereinbart sind. Diese Unstimmigkeiten zeigen, daß eine Abstandsberechnung unter den oben angegebenen Voraussetzungen zu falschen Werten führt. Der Grund dafür liegt darin, daß im geordneten kubischen Perowskit (Raumgruppe Fm3m = O_h^5) der Sauerstoff noch einen Parameter besitzt, dessen Kenntnis die Voraussetzung für die Berechnung des U-O-Abstands ist.

Ein Maß für den U-O-Abstand ist neben der Gitterkonstanten auch die auf das Uran wirkende Ligandenfeldstärke, über die aus den optischen Eigenschaften der Verbindung Aufschlüsse erhalten werden können. Besonders geeignet ist dafür die Lage des Übergangs $\Gamma_7 \longrightarrow \Gamma_7^*$, die ebenso wie C neben der Spinbahnkopplungskonstanten ζ von der Größe des Ligandenfeldparameters Δ abhängt. In Tabelle 49 sind daher auch die experimentell bestimmten Lagen dieses Übergangs, sowie die daraus berechneten Δ-Werte angegeben. Ein Vergleich der einzelnen Größen zeigt nun, daß der $\Gamma_7 \longrightarrow \Gamma_7^*$-Übergang in $Ba_2(Ba_{0,67}U_{1,33})O_6$ am kurzwelligsten liegt, und sich daraus für Δ mit 381o cm^{-1} bereits ein sehr hoher Wert ergibt, der auch die kleinen experimentell bestimmten C- und A-Werte erklärt.

Tabelle 49

Gegenüberstellung der U-O-Abstände, C- und A-Werte sowie der Lage des $\Gamma_7 \longrightarrow \Gamma_7^*$-Übergangs und des Ligandenfeldparameters Δ für einige U(V)-Verbindungen mit oktaedrischer Sauerstoffumgebung

Verbindung	U-O-Abstand aus der Gitterkonst. berechnet	C	A	$\Gamma_7 \longrightarrow \Gamma_7^*$ (cm^{-1})	Δ (cm^{-1}) x)
$SrInUO_6$	$2,07_7$	o,o28	27o		
$KSrU_2O_6F$	$2,11_3$	o,o35	35o	711o	322o
KUO_3	$2,14_5$	o,o4o	39o	7o82	315o
$RbUO_3$	$2,16_1$	o,o5o	45o	7o42	295o
$Ba_2(Ba_{0,67}U_{1,33})O_6$	$2,22_6$	o,o31	284	7325	381o

x) mit einer Spinbahnkopplungskonstanten ζ von 195o cm^{-1} berechnet

4.2. Magnetische Messungen an $BaUO_{3+x}$ und $Ba_2(Ba_{0,1}U_{0,9})O_{3+x}$

4.2.1. Auswertung der Meßergebnisse

Die experimentell bestimmten und auf ein Uran bezogenen magnetischen Suszeptibilitäten von je zwei Präparaten mit einem Barium:Uran-Verhältnis = 1 : 1 , bzw. 1,1 : 1 sind in den Tabellen 5o - 53 zusammengestellt. Die graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der reziproken magnetischen Suszeptibilitäten findet sich in Abbildung 33 .
Da nun Interesse an der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität des vierwertigen Urans bestand, die vier ternären Barium:Uranoxide jedoch neben U(V) stets noch Anteile an fünfwertigem Uran enthalten, sollte versucht werden, diesen Beitrag zu eliminieren. Dazu wurden von der Molsuszeptibilität entsprechend der analytisch ermittelten Zusammensetzung die an U(V) in $Ba_2UO_{4,5}$ bestimmten Werte (siehe S. 129) in Abzug gebracht [x]. Die so gewonnenen, jeweils auf ein Mol U(IV) bezogenen $\chi_U 4+$-Werte finden sich ebenfalls in den Tabellen 5o - 53 . Gleichzeitig wurden auch die nach $\mu_{eff} = 2{,}84\sqrt{X \cdot T}$ berechneten magnetischen Momente mit aufgenommen. Eine graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit von $\chi_U 4+$ findet sich in Abbildung 34 (siehe S. 133).
Wie Abbildung 34 zu entnehmen ist, befolgen die magnetischen Suszeptibilitäten der vier Präparate weder das Curie'sche noch das Curie-Weiss'sche Gesetz. Vielmehr liegen die Meßpunkte auf leicht zum Ursprung hin gekrümmten Kurven.

---

x) Dieses Verfahren ist gerechtfertigt, da die optischen Untersuchungen ergeben haben, daß sich der Übergang $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7{}^*$ im Termsystem des fünfwertigen Urans, der ein Maß für die Ligandenfeldstärke und damit für das magnetische Verhalten ist, im Rahmen der Meßgenauigkeit bei allen untersuchten Präparaten im System $BaO-UO_2-O_2$ keine Verschiebung zeigt (vgl. S. 143 und S. 146).

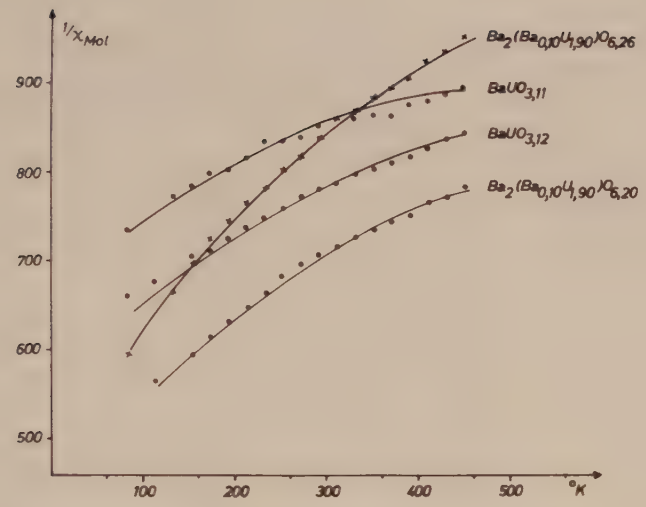


Abbildung 33 : $1/\chi$-T-Diagramm für $BaUO_{3,11}$, $BaUO_{3,12}$, $Ba_2(Ba_{0,10}U_{1,90})O_{6,26}$ und $Ba_2(Ba_{0,10}U_{1,90})O_{6,20}$

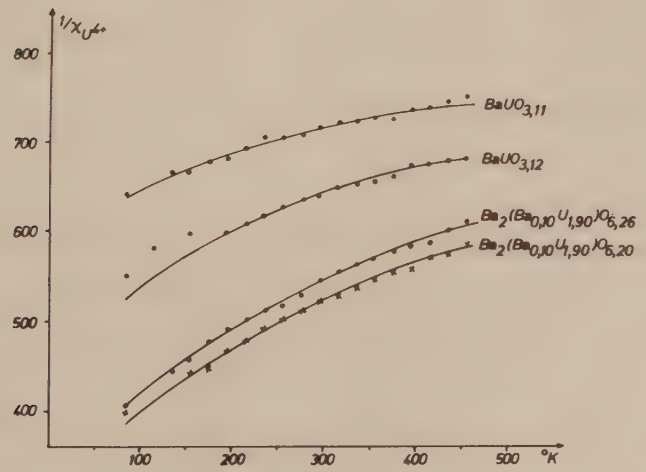


Abbildung 34 : $1/\chi_{U^{4+}}$-T-Diagramm für $BaUO_{3,11}$, $BaUO_{3,12}$, $Ba_2(Ba_{0,10}U_{1,90})O_{6,26}$ und $Ba_2(Ba_{0,10}U_{1,90})O_{6,20}$

Tabelle 5o

Magnetische Messungen an $BaUO_{3,11}$ Präparat 15o

[°K]	χ_U (korr.) · 10^6	$\chi_{U^{4+}}$ · 10^6	μ_{eff} (B.M.)
83	1360	1560	1,02
133	1291	1500	1,27
153	1276	1503	1,36
173	1252	1479	1,44
193	1246	1471	1,51
213	1223	1449	1,58
233	1199	1418	1,63
253	1199	1421	1,70
273	1191	1413	1,76
293	1177	1398	1,81
313	1167	1388	1,88
333	1165	1386	1,92
353	1158	1380	1,98
373	1160	1385	2,04
393	1142	1362	2,08
413	1137	1356	2,12
433	1129	1348	2,17
453	1118	1334	2,21

Tabelle 51

Magnetische Messungen an $BaUO_{3,12}$ (Präparat 147)

[°K]	χ_U (korr.) · 10^6	$\chi_{U^{4+}}$ · 10^6	μ_{eff} (B.M.)
83	1514	1821	1,10
113	1444	1720	1,25
153	1415	1707	1,45
173	1403	1696	1,54
193	1377	1670	1,61
213	1354	1645	1,68
233	1339	1629	1,74

Fortsetzung Tabelle 51 :

[°K]	χ_U (korr.) · 10^6	$\chi_{U^{4+}}$ · 10^6	μ_{eff} (B.M.)
253	1317	16o3	1,81
273	1295	1576	1,86
293	1284	1564	1,92
313	127o	1549	1,98
333	1256	1532	2,o3
353	1248	1525	2,o8
373	1237	1512	2,13
393	1225	1497	2,18
413	1213	148o	2,22
433	1198	1466	2,26
453	1187	145o	2,3o

Tabelle 52

Magnetische Messungen an $Ba_2(Ba_{o,1o}U_{1,9o})O_{6,2o}$ Präparat 149/I

[°K]	χ_U (korr.) · 10^6	$\chi_{U^{4+}}$ · 10^6	(B.M.) μ_{eff}
83	1912	1531	1,3o
113	1765	1354	1,47
153	1683	2267	1,67
173	1623	219o	1,75
193	1582	2139	1.83
213	1542	2o86	1,89
233	15o4	2o36	1,96
253	1467	1987	2,o1
273	1438	1948	2,o7
293	1413	1915	2,12
313	1399	1898	2,19
333	1375	1864	2,24
353	1363	183o	2,28
373	1346	18o7	2,33
393	1333	179o	2,38
413	13o8	1752	2,42
433	1299	1742	2,47
453	1278	171o	2,45

Tabelle 53

Magnetische Messungen an $Ba_2(Ba_{0,10}U_{1,90})O_{6,26}$ Präparat 148/I

[°K]	χ_U (korr.) · 10^6	$\chi_{U^{4+}}$ · 10^6	μ_{eff} (B.M.)
83	1682	2454	1,28
133	1508	2238	1,55
153	1440	2193	1,64
173	1387	2092	1,70
193	1343	2035	1,78
213	1309	1990	1,85
233	1280	1951	1,92
253	1246	1930	1,99
173	1222	1887	2,04
293	1193	1830	2,08
313	1164	1789	2,13
333	1154	1775	2,18
353	1135	1752	2,23
373	1120	1732	2,28
393	1102	1719	2,33
413	1086	1703	2,38
433	1071	1659	2,41
453	1052	1629	2,44

4.2.2. Diskussion der $\chi_{U^{4+}}$-Werte

Im vorangehenden Abschnitt wurde versucht, aus den magnetischen Messungen an vier ternären Barium-Uranoxiden die Suszeptibilität des vierwertigen Uran $\chi_{U^{4+}}$ zu berechnen. Diese Werte sollen unter dem Aspekt der auf das Uran wirkenden Ligandenfeldstärke diskutiert werden.

Das vierwertige Uran, Elektronenkonfiguration $5f^2$, besitzt im freien Ion den Grundterm $^3H_4$ [23]. Unter dem Einfluß des Ligandenfelds spaltet er weiter auf, wobei die Zahl und Reinenfolge der Spaltterme von der Ligandemfeldsymmetrie abhängt. Für die

hier untersuchten Verbindungen interessiert nun besonders der Fall der Oktaedersymmetrie, denn sollten diese ternären Oxide Kristallstrukturen besitzen, die Verwandtschaft zur Perowskitstruktur zeigen, ist zu erwarten, daß das vierwertige Uran gegenüber dem Sauerstoff die Koordinationszahl 6 annimmt.

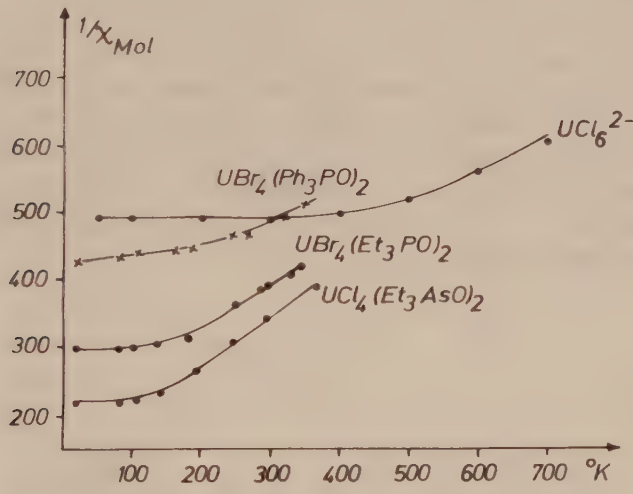


Abbildung 35 : $1/\chi_U$ 4+-T-Diagramm für UCl_6^{2-} , $UBr_4(Ph_3PO)_2$, $UBr_4(Et_3PO)_2$ und $UCl_4(Et_3AsO)_2$

Zahlreiche Arbeiten[18-23)31)32)96)] über die magnetischen Eigenschaften des vierwertigen Urans unter dem Einfluß eines Ligandenfelds der Symmetrie O_h zeigen nun übereinstimmend, daß der neunfach entartete $^3H_4$-Grundterm in die vier Terme Γ_1 , Γ_4 , Γ_3 und Γ_5 (bzw. A_1, T_1, E und T_2) aufspaltet (siehe Abbildung 36). Da es sich bei dem Grundterm um ein unmagnetisches Singulett handelt, ist für den Fall, daß der Abstand zum energetisch nächsthöheren Energieniveau $\Gamma_4 >> kT$ ist, kein temperaturabhängiger Beitrag zum Magnetismus zu erwarten. Die magnetische

Suszeptibilität wird dann allein durch den temperaturunabhängigen Paramagnetismus bestimmt, der von einer Wechselwirkung des Grundterm Γ_1 mit dem ersten angeregten Zustand Γ_4 herrührt. Eine Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität kann erst dann beobachtet werden, wenn die zugeführte thermische Energie ausreicht, auch den Γ_4 -Term mit Elektronen zu besetzen. Für Hexachlorokomplexe des vierwertigen Urans ist dazu eine Temperatur von mindestens 45o°K erforderlich[31)32)]; in oxidischen Verbindungen sollte wegen der höheren Ligandenfeldstärke des Sauerstoffs und damit einer größeren Energiedifferenz zwischen Γ_1 und Γ_4 diese Temperatur noch wesentlich höher liegen. Die Temperaturabhängigkeit der reziproken magnetischen Suszeptibilität von U(IV) in einem oktaedrischen Ligandenfeld kann am Beispiel von UCl_6^{2-} [32)] der Abbildung 35 (siehe S.137) und Tabelle 54 entnommen werden.

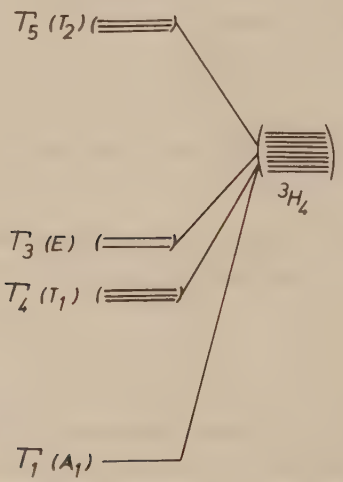


Abbildung 36 : Termdiagramm des Grundzustands $^3H_4$ des vierwertigen Urans für reguläre Oktaeder

Tabelle 54

Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilitäten einiger U(IV)-Verbindungen mit regulärer und verzerrter oktaedrischer Umgebung

UCl_6^{2-} 1)		$UBr_4(Ph_3PO)_2$ 2)		$UBr_4(Et_3PO)_2$ 2)		$UCl_4(Et_3AsO)$ 2)	
[°K]	$\chi_{Mol} \cdot 10^6$	[°K]	$\chi_{Mol} \cdot 10^6$	[°K]	$\chi_{Mol} \cdot 10^6$	[°K]	$\chi_{Mol} \cdot 10^6$
50	2030	20	2340	20	3325	20	4540
100	2030	77	2310	77	3325	77	4540
200	2034	104	2274	102	3288	107	4431
300	2041	136	2259	137	3213	139	4261
400	2005	182	2227	180	3143	191	3691
600	1790	245	2145	248	2764	245	3251
800	1535	268	2148	281	2618	293	2891
1000	1315	298	2077	287	2583	297	2901
1200	1140	318	2037	327	2446	367	2566
		349	1957	349	2383		

2) Werte von B.C. LANE und L.M. VENANZI 90)

1) Werte von J. MULAK und B. JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA 96)

Ein Vergleich mit der graphischen Darstellung der an den ternären Barium-Uranoxiden bestimmten Werten (vgl. Abbildung 34 und die Tabellen 5o - 53) ergibt jedoch, daß dort ein völlig anderer Temperaturverlauf vorliegt, sodaß kein Ligandenfeld der Symmetrie O_h vorliegen kann.
Auch durch eine Abweichung von der Oktaedersymmetrie läßt sich dieses magnetische Verhalten nicht erklären, denn bei Symmetrieerniedrigung spaltet der erste angeregte Term T_4 weiter auf, damit verringert sich die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und dem energetisch niedrigsten Folgeterm. Zur Besetzung des 1. angeregten Niveaus reicht jetzt eine weitaus geringere thermische Energie aus, sodaß schon bei wesentlich tieferen Temperaturen eine Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität einsetzt (vgl. dazu die Temperaturabhängigkeit der reziproken magnetischen Suszeptibilität von $UBr_4(Ph_3PO)_2$ [9o], $UBr_4(Et_3PO)_2$ und $UCl_4(Et_3AsO)$ [26] in Abbildung 35 und Tabelle 54), jedoch resultieren auch hier keine zum Ursprung hin gekrümmten Kurven.
Zur Deutung des magnetischen Verhaltens kann auch nicht das Vorliegen einer würfelförmigen Sauerstoffumgebung angenommen werden, denn hier sollte sich bei starker Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität über den ganzen Temperaturbereich im $1/\chi$-T-Diagramm ein nahezu geradliniger Verlauf ergeben[23]. Ein derartiges magnetisches Verhalten zeigen z.B. die Mischkristalle zwischen UO_2 und ThO_2 [24)25)].
In der großen Zahl der Untersuchungen von magnetischen Eigenschaften U(IV)-haltiger Verbindungen findet sich nun als einziges Beispiel das Chlorid $Cs_3U_2Cl_{11}$ [31] mit einem ähnlichen Suszeptibilitätsverlauf (vgl. die Gegenüberstellung der Temperaturabhängigkeit von $Ba_2(Ba_{o,1o}U_{1,9o})O_{6,26}$ und $Cs_3U_2Cl_{11}$ in Abbildung 37). Zur Deutung der magnetischen Eigenschaften dieser Verbindung wird angenommen[31], daß das vierwertige Uran sowohl in einer oktaedrischen als auch in einer würfelförmigen Sauerstoffumgebung nebeneinander vorliegt. Eine derartige Erklärung würde bei den ternären Barium-Uranoxiden in Einklang mit den Ergebnissen der Dichtemessungen stehen, die ja nur zu erklären sind, wenn das Uran zum Teil eine höhere Koordinationszahl als 6 besitzt. Die magnetischen Suszeptibilitäten von $BaUO_{3+x}$ und

$Ba_{1,1}UO_{3+x}$ können dann im untersuchten Temperaturbereich nach

$$\chi_{U^{4+}} = \chi_1 + \chi_2$$

zerlegt werden, wobei χ_1 dem temperaturunabhängigen Paramagnetismus des vierwertigen Urans der Koordinationszahl 6 entspricht, während χ_2 dem temperaturabhängigen Teil der Suszeptibilität von U(IV) mit einer höheren Koordinationszahl zuzuschreiben ist. Nimmt man in erster Näherung an, daß der temperaturabhängige Teil des Magnetismus dem Curieschen Gesetz folgt: $\chi_2 = \frac{C}{T}$, ergeben sich die in Tabelle 55 zusammengestellten Suszeptibilitäten für χ_1 bzw. χ_2. Der temperaturunabhängige Anteil χ_1 liegt mit 1200 - 1400 $\cdot 10^{-6}$ in einer Größenordnung, wie nach der Stellung des Sauerstoffs in der spektrochemischen Reihe für U(IV) mit regulärer oktaedrischer Sauerstoffumgebung zu erwarten ist: Für UCl_6^{2-} und UBr_6^{2-} nehmen die entsprechenden Werte auf 1980 bzw. 2250 $\cdot 10^{-6}$ zu.

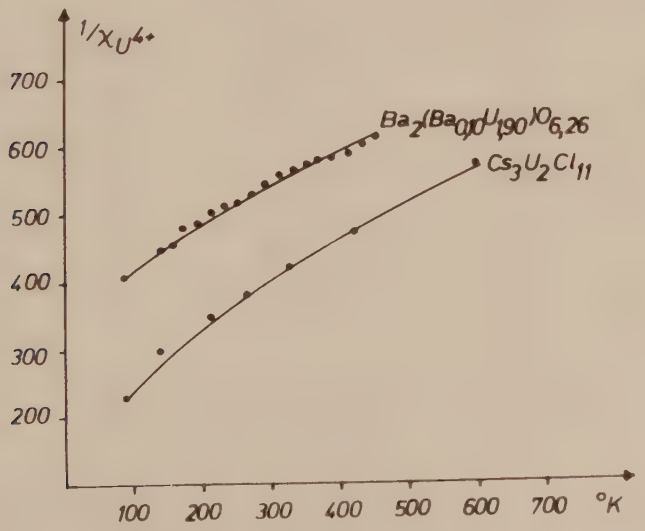


Abbildung 37 : $1/\chi$-T-Diagramm von $Cs_3U_2Cl_{11}$ und $Ba_2(Ba_{0,10}U_{1,90})O_{6,26}$

Tabelle 55

Temperaturunabhängige und temperaturabhängige Suszeptibilitäten χ_1 und χ_2 des U(IV) von Barium-Uranoxiden

	$BaUO_{3,11}$ (Präp.15o)	$BaUO_{3,12}$ (Präp.147)	$Ba_2(Ba_{0,1o}U_{1,9o})O_{6,2o}$ (Präp.149/I)	$Ba_2(Ba_{0,1o}U_{1,9o})O_{6,26}$ (Präp.148/I)
			$\chi_1 \cdot 1o^6$	
	123o	138o	1436	1414
			$\chi_2 \cdot 1o^6$	
[°K]				
83	33o	441	1o95	1o49
113	-	34o	918	-
133	27o	-	-	823
153	273	327	831	778
173	249	316	754	677
193	241	29o	7o3	62o
213	219	265	65o	575
233	188	249	6oo	536
253	191	223	591	515
273	183	196	512	472
293	168	184	479	415
313	158	169	462	374
333	156	152	428	36o
353	15o	145	394	337
373	155	132	371	317
393	132	117	354	3o4
413	126	1oo	316	288
433	118	86	3o6	244
453	1o4	7o	274	214

5. Spektroskopische Untersuchungen

5.1. Spektroskopische Untersuchungen an $Ba_2(Ba_{0,67}U_{1,33})O_6$ = $Ba_2UO_{4,5}$

Das Reflexionsspektrum von $Ba_2UO_{4,5}$ ist in Abbildung 38 dargestellt. Die Bandenlage kann Tabelle 56 entnommen werden.

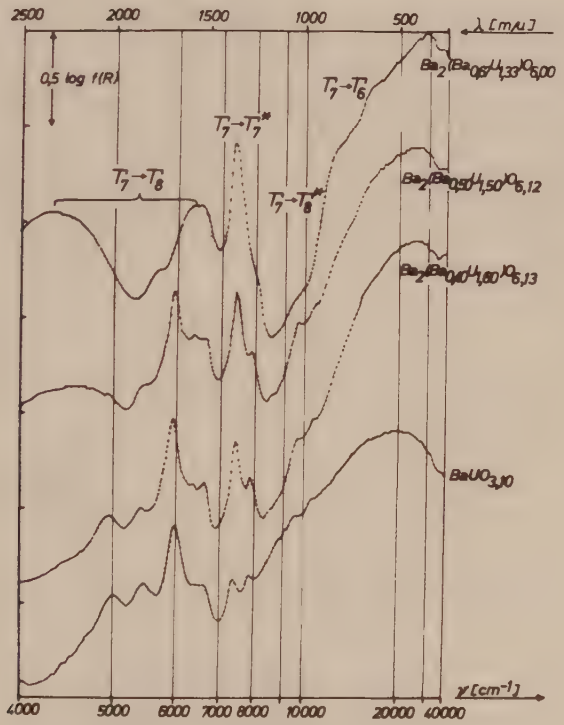


Abbildung 38 : Reflexionsspektren von $Ba_2(Ba_{0,67}U_{1,33})O_{6,00}$, $Ba_2(Ba_{0,50}U_{1,50})O_{6,12}$, $Ba_2(Ba_{0,40}U_{1,60})O_{6,13}$ und $BaUO_{3,10}$

Tabelle 56

Bandenlage (cm^{-1}) der f → f-Übergänge im Termsystem des fünfwertigen Urans für $Ba_2(Ba_{0,67}U_{1,33})O_{6,00} = Ba_2UO_{4,5}$

Übergang: $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$	$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8^*$	$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7^*$	$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8$
15625 (S)	11908 (S)	7937 (S)	6410
	9901 (S)	7547 (S)	6329
	9524 (S)	7326	5682 (S)
			4450 (S)
			4292

Der geordnete Perowskit $Ba_2(Ba_{0,67}U_{1,33})O_6$ zeigt das für U(V) in einem oktaedrischen Ligandenfeld typische optische Verhalten[1].

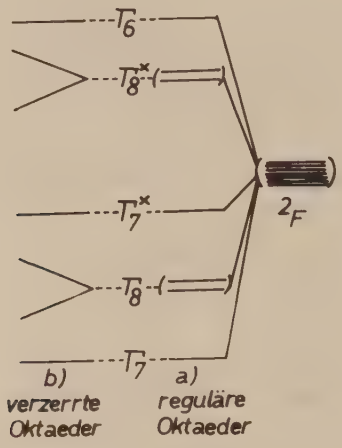


Abbildung 39 : Termdiagramm von Uran(V) a) für reguläre Oktaeder
b) für verzerrte Oktaede

Wie nach dem Termdiagramm in Abbildung 39 zu erwarten ist, sind im Spektrum vier Gruppen von Banden zu beobachten, die den vier Übergängen

$$\Gamma_7 \longrightarrow \Gamma_8$$
$$\Gamma_7 \longrightarrow \Gamma_7{}^*$$
$$\Gamma_7 \longrightarrow \Gamma_8{}^*$$
$$\Gamma_7 \longrightarrow \Gamma_6$$

entsprechen. Die Bandenzuordnung ist in Tabelle 56 bzw. Abbildung 39 angegeben. Wie Abbildung 38 (siehe S. 143) entnommen werden kann, werden für die Übergänge $\Gamma_7 \longrightarrow \Gamma_8$, $\Gamma_7 \longrightarrow \Gamma_7{}^*$ und $\Gamma_7 \longrightarrow \Gamma_8{}^*$ keine diskreten Maxima, sondern Bandengruppen beobachtet. Während für $\Gamma_7 \longrightarrow \Gamma_7{}^*$ die Aufspaltung durch eine Schwingungsfeinstruktur verursacht wird, ist die Energiedifferenz sowohl für $\Gamma_7 \longrightarrow \Gamma_8$ als auch für $\Gamma_7 \longrightarrow \Gamma_8{}^*$ mit ca. 2200 cm^{-1} zu groß, um durch Kopplung des Elektronenübergangs mit Schwingungen erklärt werden zu können.

Eine Aufspaltung der beiden Übergänge ist nun, wie in Abbildung 39b schematisch angedeutet, immer dann zu erwarten, wenn verzerrte Oktaeder vorliegen, denn bei Abweichungen von der Symmetrie O_h spalten die beiden zweifach entarteten Terme Γ_8 und $\Gamma_8{}^*$ erneut auf. Die Energiedifferenz der beiden Folgeterme ist ein Maß für die Oktaederdeformation.

Das optische Verhalten von $Ba_2(Ba_{0,67}U_{1,33})O_6$ zeigt also, daß die $U^{V}O_6$-Oktaeder verzerrt sein müssen. Wie bei der Besprechung der Kristallstruktur (vgl. S. 124) ausgeführt wurde, sind Abweichungen von der Symmetrie O_h auch zu erwarten, da die Oktaederlücken zur Hälfte von den kleinen U(V)-Ionen besetzt sind, während sich auf die übrigen Oktaederplätze Barium und Uran statistisch im Verhältnis 2 : 1 verteilen müssen. Da das zweiwertige Barium (r = 1,34 Å) nun einen wesentlich größeren Raum als U(V) (r ≈ 0,90 Å) beansprucht, wird eine Störung in der Packung der Sauerstoffionen verständlich.

5.2. Spektroskopische Untersuchungen an $Ba_2(Ba_{0,67-x}U_{1,33+x})O_{6+y}$ und $BaUO_{3+x}$

Die Reflexionsspektren von $Ba_2(Ba_{0,40}U_{1,60})O_{6,13}$ und $Ba_2(Ba_{0,50}U_{1,50})O_{6,12}$ finden sich in Abbildung 38 . Die Bandenlage kann der Tabelle 57 entnommen werden. Der Absorptionsverlauf von ternären Oxiden der $BaUO_{3+x}$-Phase ist in Abbildung 4o dargestellt, die Bandenlage findet sich in Tabelle 58 .

Tabelle 57

Bandenlage (cm^{-1}) von $Ba_2(Ba_{0,50}U_{1,50})O_{6,12}$ und $Ba_2(Ba_{0,40}U_{1,60})O_{6,13}$

Bandenzuordnung: U(IV)	U(V)	$Ba_2(Ba_{0,50}U_{1,50})O_{6,12}$ (152)	$Ba_2(Ba_{0,40}U_{1,60})O_{6,13}$ (151)
$^3F_2$		4348 (S) ?	4425 (S)
		4444 (S)	
		4926	4926
	$\Gamma_7 \longrightarrow \Gamma_8$	54o5 (S)	5391
		5917	5917
$^3H_5$		6329	6329 (S)
		6536 (S)	6557
	$\Gamma_7 \longrightarrow \Gamma_7$ *	7353	7353
		7813	7813
$^3F_3$ und $^3F_4$		8475 (S)	8547 (S)
			885o (S)
		97o9	97o9 (S)
$^3H_6$	$\Gamma_7 \longrightarrow \Gamma_8$ *	1o526 (S)	1o526 (S)
		11765 (S)	11765
$^1D_2$	$\Gamma_7 \longrightarrow \Gamma_6$	15384 (S)	15384
$^3P_2$		26316-23533	
5f $\longrightarrow$ 6d- und charge-transfer Übergänge		breite Bande	

Tabelle 58

Bandenlage (cm^{-1}) von $BaUO_{3,33}$, $BaUO_{3,2o}$ und $BaUO_{3,1o}$

Bandenzuordnung: U(IV)	U(V)	$BaUO_{3,33}$ (12o)	$BaUO_{3,2o}$ (14o)	$BaUO_{3,1o}$ (142/I)
$^3F_2$			4o82 (S) ?	
			42o2 (S) ?	4292 (S) ?
		4425 (S)		4386 (S)
			4545 (S)	4484 (S) ?
				4673 (S)
	$\Gamma_7 \longrightarrow \Gamma_8$	495o	4975	5ooo
		5391	54o5	545o
		5935	5952	597o
$^3H_5$		6349 (S)	641o (S)	6329 (S)
			6493 (S)	6579 (S)
		7326	7326	7326
	$\Gamma_7 \longrightarrow \Gamma_7^*$	7519 (S)		
		7663 (S)		
		7782 (S)	7752	7813
$^3F_3$ und		885o	885o (S)	885o (S)
$^3F_4$				9174 (S)
		9435	9615	9615 (S)
$^3H_6$	$\Gamma_7 \longrightarrow \Gamma_8^*$	1o87o (S)	1o417 (S)	1o417 (S)
				11236 (S) ?
			12195 (S)	12195 (S)
^3P_o			14o85 (S) ?	13514 (S)
$^1D_2$	$\Gamma_7 \longrightarrow \Gamma_6$	15267 (S)	14925 (S)	15385 (S)
		16121 (S)		
$^1G_4$		17241 (S)	17241 (S)	
			18519 (S)	
I_{I_6}			196o8 (S)?	
5f $\longrightarrow$ 6d- und charge-transfer-Übergänge		22ooo-2oooo breite Bande	24ooo-2o8oo breite Bande	2oooo breite Bande

Wie aus einem Vergleich des Absorptionsverlaufs von $Ba_2(Ba_{0,67}U_{1,33})O_6$ mit dem der beiden BaO-ärmeren Oxide $Ba_2(Ba_{0,50}U_{1,50})O_{6,12}$ und $Ba_2(Ba_{0,40}U_{1,60})O_{6,13}$ folgt, zeigen beide Verbindungen eine Reihe von Maxima, die den Übergängen im Termsystem des fünfwertigen Urans entsprechen (vgl. Tabelle 57) und weitere Absorptionen, deren Intensität mit abnehmendem BaO-Gehalt zunimmt. Diese neuen Banden sind für vierwertiges Uran charakteristisch und können in gleicher Weise wie bei den in Teil A besprochenen U(IV)-Verbindungen den Übergängen im freien Ion zugeordnet werden (vgl. Tabelle 57). Da sich in weiten Spektralbereichen die Banden des U(V) und des U(IV) überlagern, kann in einigen Fällen nicht eindeutig entschieden werden, ob es sich um eine Absorption des vier- oder fünfwertigen Urans handelt. Als besonders typisch für die Gegenwart von U(V) erweist sich das intensivste Maximum des $\Gamma_7 \longrightarrow \Gamma_7{}^*$ -Übergangs bei 7353 cm^{-1}. Aus der geringfügigen Verschiebung dieser Absorption gegenüber der in $Ba_2(Ba_{0,67}U_{1,33})O_6$ läßt sich außerdem ablesen, daß in den drei ternären Oxiden auf das Uran ein Ligandenfeld von nahezu gleicher Stärke wirkt. Für die Gegenwart des vierwertigen Urans erweist sich das intensive Maximum bei 5917 cm^{-1} als besonders charakteristisch.

Den in Abbildung 4o dargestellten Reflexionsspektren ist zu entnehmen, daß auch das optische Verhalten von $BaUO_{3,33}$, $BaUO_{3,2o}$ und $BaUO_{3,1o}$ sowohl durch die Absorptionen von U(V) als auch von U(IV) geprägt ist. Die Bandenzuordnung kann Tabelle 58 entnommen werden. Mit abnehmendem Sauerstoffgehalt ist eine Intensitätsabnahme der stärksten U(V)-Absorption bei ca. 73oo cm^{-1} festzustellen, in gleicher Richtung wird die charakteristische U(IV)-Bande bei ungefähr 595o cm^{-1} intensiver.

Im Hinblick auf die auf das U(V) wirkende Ligandenfeldstärke ist besonders ein Vergleich der Lage des $\Gamma_7 \longrightarrow \Gamma_7{}^*$ -Übergangs in den drei Vertretern der $BaUO_{3+x}$-Phase von Interesse. Wie die Werte in Tabelle 58 zeigen, finden sie sich innerhalb der Fehlergrenze bei den gleichen Wellenzahlen und stimmen mit der Bandenlage desselben Übergangs in $Ba_2(Ba_{0,67}U_{1,33})O_6$ überein. Danach wirkt auf das Uran in der $BaUO_{3+x}$-Phase die gleiche Ligandenfeldstärke, wie in $Ba_2(Ba_{0,67}U_{1,33})O_6$. Dieses Ergebnis

zeigt, daß in der $BaUO_{3+x}$-Phase der über die Zusammensetzung $BaUO_3$ hinaus in der Elementarzelle vorhandene Sauerstoff nicht die Koordinationssphäre des fünfwertigen Urans stört. Der zusätzliche Sauerstoff muß in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der magnetischen Messungen (siehe S. 14o) vielmehr dazu dienen, die Koordinationszahl eines Teils der U(IV)-Ionen zu erhöhen.

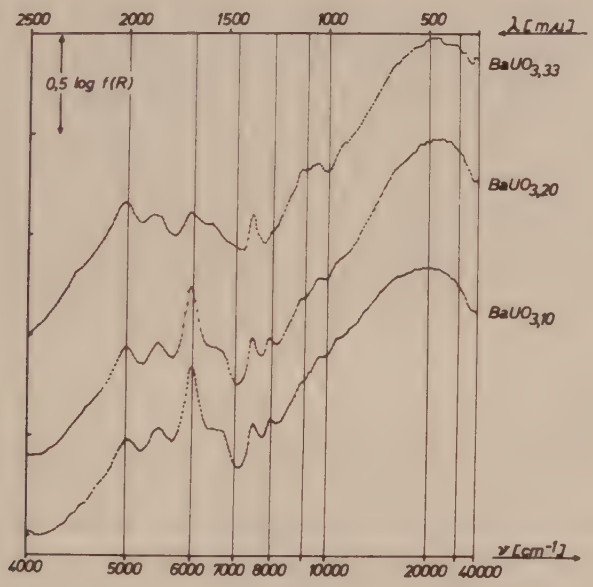


Abbildung 4o : Reflexionsspektren von $BaUO_{3,33}$, $BaUO_{3,2o}$ und $BaUO_{3,1o}$

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

1. Darstellung der Ausgangsverbindungen

1.1. UO_3

Als Ausgangssubstanz für sämtliche Uranoxide diente Uranylnitrat, p.a. der Firma Merck, aus dessen siedend heißer, wässriger Lösung bei Zugabe von verdünntem Ammoniak gelbes "Ammoniumdiuranat" ausfiel. Dies wurde noch heiß abgesaugt und mehrmals mit heißem, destilliertem Wasser ausgewaschen und anschließend bei 11o°C im Trockenschrank getrocknet. Das fein verriebene Ammoniumdiuranat wurde dann an der Luft bei maximal 45o°C zum orange-farbenen, hygroskopischen Urantrioxid zersetzt. Dies dauerte 48 Stunden, wobei man jeweils nach 6 - 1o Stunden auf Zimmertemperatur abkühlen ließ und fein verrieb.

1.2. UO_2

Urandioxid ließ sich durch Reduktion von schwarzem U_3O_8 (gewonnen durch 12-stündiges Glühen von Ammoniumdiuranat bei 1ooo°C) in einem Strom gereinigten Wasserstoffs darstellen. Es wurde 1o Stunden bei 8oo°C reduziert. Das Urandioxid kühlte über Nacht im H_2-Strom ab. Hin und wieder bildete sich auf der Oberfläche des Urandioxids eine dünne,dunkle Schicht höherer Uranoxide. Dies konnte dadurch vermieden werden, daß dem Schiffchen mit dem zu reduzierenden U_3O_8 ein kleineres mit etwas Urandioxid vorgeschaltet wurde. Die Verunreinigungen bilden sich dann dort.

1.3. U_3O_8

U_3O_8 (grün) wurde durch 12-stündiges Glühen von Ammoniumdiuranat bei 75o°C an der Luft gewonnen. Das erhaltene U_3O_8 war braun-moosgrün gefärbt und an der Luft beständig.

1.4. $U(C_2O_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ [102)]

5 g gepulvertes Uranylnitrat, $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ p.a. der Firma Merck wurden in 100 ml auf 80 °C erwärmter, verdünnter Salzsäure (1 : 10) gelöst. 5 g gepulvertes Natriumdithionit wurden in kleinen Mengen unter gutem Rühren zugefügt. Immer wenn das Dithionit mit der Lösung in Kontakt kam, fiel ein brauner Niederschlag aus, der schnell hellgrün wurde. Nachdem alles Natriumdithionit zugesetzt war, wurden 5 ml konzentrierter Salzsäure zugefügt und etwa 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Danach hatte sich der Niederschlag gelöst. Trotzdem ist die Lösung von kleinen Anteilen elementaren Schwefels getrübt. Es wird deshalb durch ein Faltenfilter filtriert, und man erhält eine Lösung mit der charakteristisch dunkelgrünen Farbe des U(IV)-Ions.

Da das Uran(IV)-Ion in Lösung leicht von Luftsauerstoff oxydiert wird, wird die noch warme Lösung unmittelbar mit 20 ml einer gesättigten, wässrigen Oxalsäurelösung versetzt. Das Reagenz wird tropfenweise unter gutem Rühren zugefügt, damit der Niederschlag gut ausflockt. Der graugrüne Niederschlag setzt sich nach einigen Minuten auf dem Boden des Kolbens ab. Man läßt eine halbe Stunde stehen, währenddessen der Niederschlag seine Farbe von graugrün nach dunkelgrün ändert. Der Niederschlag wird fünf Mal durch Dekantieren mit jeweils ca. 100 ml Wasser gewaschen. Die überstehende Lösung wurde auf Sulfit (durch Hinzufügen von 5 ml 0,12 m Bariumchloridlösung, 1 ml verdünnter Salzsäure (1 : 1) und 5 Tropfen 0,1 m $KMnO_4$-Lösung zu 10 ml der überstehenden Lösung) und Oxalat (durch Hinzufügen von 5 ml 0,25 m Bariumchloridlösung zu einer anderen Probe) geprüft. Bei negativem Ausfall wurde durch eine Porzellannutsche filtriert, andernfalls weiter gewaschen. Der Niederschlag wurde an der Luft getrocknet. $U(C_2O_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ ist gegen Luft und Wasserdampf unempfindlich.

1.5. $K_4U(C_2O_4)_4 \cdot 5\,H_2O$ [102)]

1 g Kaliumoxalat-1-Hydrat und 0,4 g Oxalsäure-2-Hydrat wurden in 40 ml heißem destilliertem Wasser gelöst. In der Lösung wurden unter Rühren 8 g $U(C_2O_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ gelöst. Ist die Lösung trüb, wird durch ein Faltenfilter filtriert. Dann wurden mit einem Tropftrichter 42 ml 95 %igen Äthanols langsam

zugetropft. Währenddessen wird mit einem Magnetrührer gerührt. Die ersten 1o ml Äthanol können schnell zugetropft werden, dann muß aber langsam verfahren werden, wenn man ein öliges Produkt vermeiden will. Der fahlgraugrüne Niederschlag wird durch eine Porzellannutsche filtriert, mit 15 ml absolutem Äthanol gewaschen, anschließend mit 25 ml Diäthyläther. Das Produkt ist in Wasser leicht löslich.

1.6. $Ba_2(C_2O_4)_4 \cdot 9\ H_2O$

5 g $K_4U(C_2O_4)_4 \cdot 5\ H_2O$ werden in 5o ml Wasser gelöst und tropfenweise mit einer Bariumchloridlösung versetzt. Der zunächst grünliche Niederschlag wird bei einigem Stehen rosarot. Der Niederschlag wird mehrmals mit Wasser gewaschen, bis im Waschwasser keine Ba^{2+}-Ionen mehr nachweisbar sind. Dann wird mittels einer Porzellannutsche abfiltriert und im Exsiccator über P_2O_5 getrocknet.

1.7. ThO_2 , CeO_2

Als Ausgangssubstanz diente Thoriumnitrat p.a. Merck und Cer(III)-nitrat, reinst Merck (frei von anderen Erden). Aus den zum Sieden erhitzten wässrigen Lösungen wurden durch Zugabe von heißer Ammonoxalatlösung die Oxalate ausgefällt. Die Niederschläge wurden sofort abgenutscht, gut ausgewaschen und im Trockenschrank bei 11o°C getrocknet. Die fein verriebenen Oxalate wurden bei 9oo°C verglüht.

1.8. Ce_2O_3

CeO_2 wurde acht Stunden bei 11oo°C im gereinigten Wasserstoffstrom reduziert. Nach dem Abkühlen im H_2-Strom erhielt man ein blauschwarzes Produkt, das sich in Sekunden unter Aufglühen oxydiert. Das so erhaltene, reaktionsfähige CeO_2 wurde erneut acht Stunden bei 11oo°C reduziert. Das resultierende senfgelbe Ce_2O_3 ist an der Luft beständig.

2. Darstellung von Verbindungen im System $(BaO)_xUO_{2+y}$ durch Reduktion von Zersetzungsprodukten aus Uranylnitrat und Bariumnitrat

Bariumnitrat und Uranylnitrat (jeweils p.a. Merck) im gewünschten Verhältnis wurden in der Achatreibschale verrieben und im Platintiegel je 12 Stunden auf 350°, 500° und 600°C erhitzt. Zwischendurch wurde mehrmals verrieben. Das orangefarbene Produkt wurde anschließend in einem Strom reinsten Wasserstoffs im Korundschiffchen reduziert (die Reaktionstemperaturen und Zeiten können den Tabellen im allgemeinen Teil entnommen werden). Die Reaktion wurde im Pythagorasrohr durchgeführt. Da GEA-Untersuchungen von Herrn Dr. D.Krug am hiesigen Institut ergaben, daß Pythagorasrohre, zumindest bei Temperaturen oberhalb 900°C, gasdurchlässig sind und somit durch die Wandung Sauerstoff eindringt, wurde im doppelwandigen Rohr (siehe Abbildung 41) gearbeitet, um eine vollständige Reduktion zu erreichen. Der Wasserstoff wird zuerst über die Probe und dann durch den Mantel des doppelwandigen Rohres geführt. Damit bleibt das innere Rohr frei von Sauerstoff.
Die Umsetzungen von Bariumkarbonat mit UO_2 und die Zersetzung von $Ba_2U(C_2O_4)_4 \cdot 9\ H_2O$ wurden ebenfalls im doppelwandigen Rohr durchgeführt.

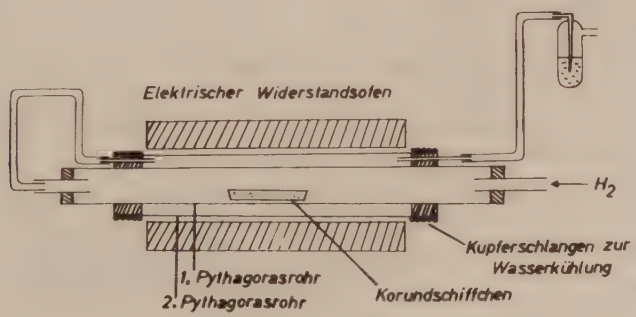


Abbildung 41 : Versuchsanordnung bei den Umsetzungen im H_2-Strom im doppelwandigen Rohr

3. Versuche zur Darstellung von Mischkristallen im System $(U_xCe_{1-x})O_2$ unter Verwendung von U_3O_8, Ce_2O_3 und CeO_2

Es wurden insgesamt vier Proben nach folgenden Reaktionsgleichungen in evakuierten Quarzampullen bei 1100°C zur Umsetzung gebracht (Reaktionszeit 12 Stunden):

A: $0{,}0129\ (U_3O_8 + 5\ UO_2) + 0{,}8421\ CeO_2 + 0{,}0579\ CeO_{1{,}57}$
$= (U_{0{,}1}Ce_{0{,}9})O_{2{,}00}$

B: $0{,}067\ U_3O_8 + 0{,}4837\ CeO_2 + 0{,}3163\ CeO_{1{,}57}$
$= (U_{0{,}2}Ce_{0{,}8})O_{2{,}00}$

C: $0{,}1\ U_3O_8 + 0{,}235\ CeO_2 + 0{,}465\ CeO_{1{,}57}$
$= (U_3Ce_{0{,}7})O_{2{,}00}$

D: $0{,}1075\ U_3O_8 + 0{,}1775\ UO_2 + 0{,}5\ CeO_{1{,}57}$
$= (U_{0{,}5}Ce_{0{,}5})O_{2{,}00}$

Wie bereits im allgemeinen Teil erwähnt, wurden nur inhomogene Produkte (CeO_2 und eine oder zwei uranhaltige Phasen) erhalten.

4. Analysenmethoden

4.1. Bestimmung der Oxydationsstufe

Der Oxydationsgrad des Urans wurde cerimetrisch bestimmt. Die Substanzproben wurden mit einem Überschuß einer schwefelsauren Ce(IV)-sulfatlösung bekannten Gehalts versetzt. Nach mehrstündigem bis mehrtägigem Rühren waren die Proben in der Wärme vollständig in Lösung gegangen. Das überschüssige Ce(IV)-sulfat ließ sich mit einer Eisen(II)-ammonsulfatlösung bekannter Konzentration gegen Ferroin zurücktitrieren.
Der Oxydationsgrad ließ sich nach folgender Formel berechnen:

$$x = 6 - \frac{1o \cdot V \cdot Ag}{E \cdot P}$$

x = Oxydationsgrad des Urans
V = Verbrauch in ml an o,1 n Lösung des Oxydationsmittels
E = Einwaage der Probe in mg
P = Gehalt an Uran in Gewichtsprozent
Ag = Atomgewicht des Urans

Die hier beschriebene Methode der Oxydationsgradbestimmung erlaubt keine Unterscheidung, in welcher Oxydationsstufe das Uran in den einzelnen Proben vorliegt. Es kann lediglich der durchschnittliche Oxydationsgrad des Urans berechnet werden. Bei den cerhaltigen Präparaten läßt sich der durchschnittliche Oxydationsgrad des Urans nur bestimmen, wenn man annimmt, daß das Cer in der vierwertigen Stufe vorliegt. Dabei muß berücksichtigt werden, daß das in den Präparaten enthaltene Cer nach dem Lösen ebenfalls das Uran oxydieren kann.

4.2. Bariumbestimmung

Die Proben wurden in konzentrierter Salpetersäure unter Zusatz von etwas Salzsäure gelöst. Die Salpetersäure wurde mit Salzsäure abgeraucht, anschließend wurde mit Ammoniak neutralisiert und die nicht mehr als o,2 g Barium enthaltende Lösung mit 1 g festen NH_4Cl versetzt. Nach dem Ansäuern mit 3 ml n-Salzsäure wurde zum lebhaften Sieden gebracht und aus einer Pipette 1o ml 2,5 %ige Ammoniumsulfatlösung zugetropft. Der Niederschlag wurde am nächsten Tag auf einem Porzellanfiltertiegel gesammelt, mit heißem Wasser ausgewaschen und bei 8oo°C 3o Minuten geglüht. Nach dem Abkühlen im Exsiccator wurde ausgewogen. Die Ergebnisse der Bariumbestimmungen sind in Tabelle 59 den theoretischen Werten gegenübergestellt.

Tabelle 59

Präp.	Zusammensetzung	Bariumgehalt in % gef.	ber.
12o	$BaUO_{3,3o}$	32,o3	32,o8
142/III	$BaUO_{3,17}$	31,96	32,35
147	$BaUO_{3,12}$	32,29	32,29
148	$Ba_{1,1}UO_{3,29}$	34,5o	34,2o
149	$Ba_{1,1}UO_{3,27}$	34,19	34,22
15o	$BaUO_{3,11}$	34,5o	34,2o
151	$Ba_{1,5o}UO_{3,83}$	41,45	4o,87
152	$Ba_{1,67}UO_{4,o9}$	43,83	43,12
153	$Ba_2UO_{4,53}$	47,28	46,98

4.4. Dichtebestimmung

Bei der Dichtebestimmung wurde ein Pyknometer von etwa 3 ml Fassungsvermögen verwendet. Als Benetzungsflüssigkeit diente n-Oktan. Die Messungen wurden in einem auf 22°C eingestellten Thermostaten durchgeführt. Die Dichte berechnet sich nach

$$d_{pykn.} = \frac{m_{Subst.}}{V_{Subst.}} \quad [\,g/cm^3\,] \ ,$$

wobei $m_{Subst.}$ = Masse der eingewogenen Substanz,

und $V_{Subst.}$ = Volumen der Substanz ist.

Das Substanzvolumen läßt sich aus der Differenz von Pyknometervolumen und Oktanvolumen berechnen.
Die zum Vergleich angeführten Röntgendichten berechnen sich nach der Formel

$$d_{ber.} = \frac{n \cdot MG}{V \cdot N_L} \quad [\,g/cm^3\,] \ .$$

Dabei bedeuten

MG = Molekulargewicht
n = Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle
V = Volumen der Elementarzelle, gemessen in $Å^3$
N_L = Loschmidtsche Zahl .

b. Magnetische Messungen[103)104)]

Die Suszeptibilitäten wurden nach der Gouy'schen Zylindermethode in einer von BABEL und GREIFENEDER[103)104)] am hiesigen Institut entwickelten Apparatur gemessen. Es wurden zylindrische Glasröhrchen von 2 - 3 mm Durchmesser und 18 - 3o cm Länge verwendet. Vor den Messungen wurden die Röhrchen mittels der gleichen Meßanordnung geeicht. Da der paramagnetische Sauerstoff der Luft stören würde, wurden die Röhrchen vor und während der Füllung mittels einer Hochvakuumpumpe evakuiert. Die Substanz wurde vorsichtig eingefüllt und dann unter Vakuum abgeschmolzen. Nach jeder Zugabe wurde vorsichtig geklopft, um eine gleichmäßig dichte Packung der Substanz zu erreichen. Die Einfüllhöhe muß mindestens 14 cm betragen, um sicher zu stellen, daß der obere Teil der Probe außerhalb des Magnetfeldes (durch einen Weicheisenmantel abgeschirmt) zu liegen kam. Mit Hilfe eines Greifers mit Silberkette wurde das Röhrchen an einer Mikrowaage aufgehängt. Vorher mußte die Probe so in den Greifer einjustiert werden, daß der unterste Teil des Röhrchens genau in der Mitte zwischen den beiden Magnetschuhen hing, wo die Feldstärke $H_{max.}$ herrscht. Sowohl der Greifer, als auch das Silberkettchen und die Probe hingen in einem Schutzrohr, dessen kupfernes Unterteil in ein Dewargefäß ragte. Innerhalb des Dewars wurde sowohl die Kühlung mit flüssiger Luft, als auch die Heizung der Probe über einen bifilar gewickelten Widerstandsdraht vorgenommen. Ein Thermoregler sorgte dabei für einen kontinuierlichen Temperaturanstieg von $72^{\circ}C/h$. Es wurde mit flüssiger Luft gekühlt und dann zwischen -192° und $18o^{\circ}C$ gemessen. Um eine eventuelle Feldstärkenabhängigkeit zu erfassen, wurde bei verschiedenen Feldstärken gemessen. Sowohl

die Temperatur in halber Höhe des Röhrchens als auch die Massen wurden automatisch mit Hilfe eines Schreibers aufgenommen. Gleichzeitig wurden sowohl die Temperaturen am oberen als auch am unteren Ende des Röhrchens sowie deren Differenz registriert. Mit Hilfe einer Zusatzheizung wurde diese Differenz möglichst klein gehalten. Während der Messung strömte Stickstoff durch das umgebende Kupferrohr, um störenden Luftsauerstoff und Wasserdampf zu verdrängen.
Für die Molsuszeptibilität gilt die Gleichung

$$\chi_{Mol} = \frac{2\,l \cdot \Delta\, m}{m \cdot H'^{2}_{max}} \cdot MG$$

wobei $H'^{2}_{max} = \frac{H^2}{o,981}$

l = Höhe der Substanz im Magnetröhrchen in cm
m = Einwaage in g
$\Delta\, m$ = Gewichtsänderung im Magnetfeld in mg
H_{max} = magnetische Feldstärke in Oe
MG = Molekulargewicht

ist.

6. Spektroskopische Untersuchungen

Die Spektren wurden in Reflexion im Bereich bon 4 ooo - 4o ooo cm^{-1} gemessen. Zur Aufnahme diente das Spektralphotometer PMQ II der Firma Zeiss mit dem Reflexionsansatz RA 2 . Als Standard wurde von 4o ooo - 14 285 cm^{-1} $BaSO_4$ verwendet. Als Empfänger diente in diesem Bereich ein Photomultiplier. Im Bereich von 15 384 - 4 ooo cm^{-1} war der Standard sublimierter Schwefel und Empfänger eine PbS-Zelle.
In den Diagrammen sind auf der Ordinate jeweils die Logarithmen der Kubelka-Munk-Funktion[105)106)] aufgetragen.

Tabelle 6o

Bandenlage im System UO_2-ThO_2

Terme des freien Ions	UO_2	$(U_{o,833}Th_{o,167})O_{2,oo}$	$(U_{o,6}Th_{o,4})O_{2,oo}$	$(U_{o,44}Th_{o,56})O_{2,oo}$
$^3F_2$	4o32	4o49	4o82	4115
	4237	4255	4274	431o
	44o5	4425	4464	4484
	-	-	4739	4739
	-	-	-	-
	5155	5155	5181	52o8
	-	-	-	-
$^3H_5$	-	-	-	-
	-	-	-	-
	-	5814	5848	5882
	6211 (S)	6211	627o	6289
	641o	6494	6536 (S)	6579
	6711 (S)	678o	68o3	68o3
	-	7o92 (S) ?	7o92 (S)	7194 (S)
	-	-	-	-
	7575	7547	7692	7692

Fortsetzung Tabelle 6o :

Terme des freien Ions	UO_2	$(U_{0,833}Th_{0,167})O_{2,00}$	$(U_{0,6}Th_{0,4})O_{2,00}$	$(U_{0,44}Th_{0,56})O_{2,00}$
$^3F_3$ und $^3F_4$	9009	9009	9091	8475
	-	-	-	-
	8403	-	8333	9174
	9434 (S) ?	9434 (S)	9524	9615
$^3H_6$	11236 (S)	11364	11111 (S)	11111 (S)
	11905 (S)	-	11628	-
	-	12500	12500 (S)	12500
$^3P_0$	-	-	-	-
$^1D_2$	15873	15625	15385	15385
$^1G_4$	-	16667 (S)	16667	16667
	-	-	-	-
	-	-	-	-
$^3P_1$	-	-	18519 (S)	18118 (S)

Fortsetzung Tabelle 6o :

Terme des freien Ions	UO_2	$(U_{o,833}Th_{o,167})O_{2,oo}$	$(U_{o,6}Th_{o,4})O_{2,oo}$	$(U_{o,44}Th_{o,56})O_{2,oo}$
$^1I_6$	-	-	2oooo (S)	196o7 (S)
$^3P_2$	-	-	-	2381o (S)
	25ooo-2oooo breit	27ooo-17ooo breit	29ooo-23ooo breit	28986

Terme des freien Ions	$(U_{o,375}Th_{o,625})O_{2,oo}$	$(U_{o,2}Th_{o,8})O_{2,oo}$	$(U_{o,1}Th_{o,9})O_{2,oo}$	$(U_{o,o5}Th_{o,95})O_{2,oo}$
$^3F_2$	4115	4132	4149	4132
	431o	4329	4329	4348
	4484	45o5	45o5	4515
	4762	4762	4762	4762
	-	5o25	5o25	-
	52o8	5235	5221	5235
	-	54o5	5376	5435

Fortsetzung Tabelle 6o :

Terme des freien Ions	$(U_{o,375}Th_{o,625})O_{2,oo}$	$(U_{o,2}Th_{o,8})O_{2,oo}$	$(U_{o,1}Th_{o,9})O_{2,oo}$	$(U_{o,o5}Th_{o,95})O_{2,oo}$
$^3H_5$	5556	5556	5618	5587
	-	-	5848	5882
	5882	5882	5917	5952
	6289	6289	6289	6329
	6579	6494	6536	6557
	6803	6803	6803	6757
	7246 (S)	7194 (S)	7194	7194
	-	-	7353	-
	7692	7692	7692	7692
$^3F_3$ und $^3F_4$	8547	8621	8547	8547
	-	-	8850	-
	9174	9174	9174	9174
	9615 (S)	9524 (S)	9434 (S)	9524 (S)
$^3H_6$	11236	11236	11236	11236
	-	-	11628 (S)	11628 (S)
	12500	12500	12500 (S)	12658 (S)

Fortsetzung Tabelle 6a :

Terme des freien Ions	$(U_{o,375}Th_{o,625})O_{2,00}$	$(U_{o,2}Th_{o,8})O_{2,00}$	$(U_{o,1}Th_{o,9})O_{2,00}$	$(U_{o,05}Th_{o,95})O_{2,00}$
^3P_o	-	-	13700 (S)	13700 (S)
$^1D_2$	15385	15385	15385	15385
$^1G_4$	16667	16393	16667	16667
	-	17241 (S)	17241 (S)	17544 (S)
	-	-	-	17857 (S)
$^3F_1$	18519	18519	18519	18519
$^1I_6$	19607 (S)	19607	19607	19607
$^3P_2$	25641 (S)	22222 (S)	21739 (S)	21739 (S)
	28571	28986	28986	29412

(S) = Schulter

Tabelle 61

Bandenlage einiger U(IV)-Verbindungen mit verschiedenen Koordinationszahlen

Terme des freien Ions	$(U_{0,1}Th_{0,9})O_{2,00}$	Na_2UF_6	UF_4	Cs_2UCl_6 [a]	U(IV) in $ZrSiO_4$ [b] (nur Schwerpunkte d. Bandengruppen)
$^3H_4$				924	964
$^3F_2$	4149	4310	4132	4899	4369
	4329	4504	4201	5060	
	4505	4854	4347		
	4767	5221	4618		
	5025				
	5221				
	5376				
$^3H_5$	5618	5586	5847	6343	6703
	5848	6329	6250	7011	
	5917	6711	6493	7267	
	6289	7407	7117	8197	
	6536				
	6803				
	7194				
	7353				
	7690				

Fortsetzung Tabelle 61 :

Terme des freien Ions	$(U_{0,1}Th_{0,9})O_{2,00}$	Na_2UF_6	UF_4	Cs_2UCl_6 [a]	U(IV) in $ZrSiO_4$ [b] (nur Schwerpunkte d. Bandengruppen)
$^3F_3$ und $^3F_4$	8547	9009	8230	8469	9417
	8850	9259	8264	9232	
	9174	9478	8547	10065	
	9434		9009		
			9090		
			9523		
			9615		
			10000		
			10101		
$^3H_6$	11236	11363	11299	11796	11936
	11628	11824	12578	12128	
	12500	12422			
$^3P_0$	13700		14286	14789	14610
$^1D_2$	15385	15151	15267	15213	15339
			15873 ?		

Fortsetzung Tabelle 61 :

Terme des freien Ions	$(U_{0,1}Th_{0,9})O_{2,00}$	Na_2UF_6	UF_4	Cs_2UCl_6 [a]	U(IV) in $ZrSiO_4$ [b] (nur Schwerpunkte d. Bandengruppen)
$^1G_4$	16667	16129	15267 16528	15754	16685
	17241	16260	15873 ? 16949	16797	
$^3P_1$	18519	18691	18691	18824	18555
$^1I_6$	19607	21052	21776	21814	20228
	21739 ?	22222	22471	22183	
		22727			
$^3P_2$	21739 ?	22727 ?	22988	23329	23353
		23255	24096	24700	
		24096			

a) D.R. JOHNSTON, R.A. SATTEN, C.L. SCHREIBER und E.Y. WONG [22]

b) L. RICHMAN, P. KISLIUK und E.Y. WONG [67]

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1) S. Kemmler-Sack, Habilitationsschrift, Tübingen 1968
2) S. Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. 364, 88 (1969)
3) S. Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. 364, 135 (1969)
4) S. Kemmler-Sack, Z.Naturforsch. 23b, 1o1o (1968)
5) S. Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. 363, 295 (1968)
6) S. Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. 363, 282 (1968)
7) R. Braun, S. Kemmler-Sack u. W. Rüdorff, Z.Naturforsch. 25b, 424 (197o)
8) S. Kemmler-Sack u. W. Rüdorff, Z.Naturforsch. 25b, 9o5 (197o)
9) S. Kemmler-Sack, E. Stumpp, W. Rüdorff u. H. Erfurth, Z.anorg.allg.Chem. 354, 287 (1967)
1o) W. Rüdorff, H. Erfurth u. S. Kemmler-Sack, Z.anorg.allg. Chem. 354, 273 (1967)
11) W. Rüdorff u. W. Menzer, Z.anorg.allg.Chem. 292, 197 (1957)
12) W. Rüdorff u. H. Leutner, Liebigs Ann.Chem. 632, 1 (196o)
13) S. Kemmler, Z.anorg.allg.Chem. 338, 9 (1965)
14) S. Kemmler, Dissertation, Tübingen 1962
15) H. Erfurth, Dissertation, Tübingen 1966
16) Nguyn-Nghi, A.J. Dianoux, H. Marquet-Ellis u. P.Plurien, C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 26o, 1963 (1965)
17) K.W. Bagnall, D. Brown u. J.G.H. Du Preez, J.chem.Soc. [London] 1964 , 26o3
18) R. Pappallardo u. C.K. Jørgensen, Helv.phys.Acta 37, 79 (1964)
19) J.P. Day u. L.M. Venanzi, J.chem.Soc.[London] Sect.A 197 (1966)
2o) R.A. Satten, C.L. Schreiber u. E.Y. Wong, J.chem.Physics 42, 162 (1965)
21) D.R. Johnston, R. Satten u. E. Wong, J.chem.Physics 44, 687 (1966)
22) D.R. Johnston, R.A. Satten, C.L. Schreiber u. E.Y. Wong, J.chem.Physics, 44, 3141 (1966)
23) C.A. Hutchinson u. G.A. Candela, J.chem.Physics, 27, 7o7 (1957)

24) W. Trzebiatowski u. P.W. Selwood, J.Amer.chem.Soc. 72, 4504 (1950)
25) E. Slowinski u. N. Eliott, Acta crystallogr. [Copenhagen] 5, 768 (1952)
26) B.C. Lane u. L.M. Venanzi, Inorg.chim.Acta, 3, 239 (1969)
27) R.A. Satten, D. Young u. D.M. Gruen, J.chem.Physics 33, 1140 (1960)
28) S.A. Pollack u. R.A. Satten, J.chem.Physics 36, 804 (1962)
29) A. Lämmermann u. J.G. Conway, J.chem.Physics 38, 259 (1963)
30) J.B. Gruber u. J.G. Conway, J.chem.Physics 34, 632 (1961)
31) W. Trzebiatowski u. J. Mulak, Bull.Acad.Polon.Sci., Sér.Sci. Chim. 18, 121 (1970)
32) J. Mulak u. B. Jeżowska-Trzebiatowska, Bull.Acad.Polon.Sci., Sér.Sci.Chim. 18, 283 (1970)
33) B. Belbeoch, C. Piekarski u. P. Perio, Acta crystallogr. [Copenhagen] 14, 837 (1961)
34) F. Grønvold, J.inorg.nuclear Chem. 1, 357 (1955)
35) B. Belbeoch, E. Laredo u. P. Pério, J.nuclear Mater. 13, 100 (1964)
36) B. Belbeoch, J.C. Boivineau u. P. Pério, J.Physic.chem. Solids 28, 1267 (1967)
37) K. Naito, T. Ishii, Y. Hamaguchi u. K. Oshima, Solids State Commune 5, 349 (1967)
38) S. Steeb, J.nuclear Mat. 3, 235 (1961)
39) S. Steeb u. P. Mitsch, J.nuclear Mat. 15, 81 (1965)
40) P. Delavignette u. S. Amelinckx, J.nuclear Mat. 20, 130 (1966)
41) H. Blank u. C. Ronchi, Acta crystallogr. [Copenhagen] A 24, 657 (1968)
42) B.T.M. Willis, Nature London 197, 755 (1963)
43) B.T.M. Willis, Proc.Roy.Soc. [London] Ser. A 274, 122 (1963)
44) B.T.M. Willis, Proc.Roy.Soc. [London] Ser. A 274, 134 (1963)
45) B.T.M. Willis, Proc.Brit.Ceram.Soc. 1, 9 (1964)
46) B.T.M. Willis u. R.J. Taylor, Phys.Letters 17, 188 (1965)
47) J.K. Dawson u. M.W. Lister, J.chem.Soc. [London] 1952, 5041
48) W.A. Lambertson, H.H. Mueller u. F.H. Gunzel jr., J.Amer. ceram.Soc. 36, 397 (1953)
49) E.D. Lynch, J.H. Handwerk u. C.L. Hoenig, J.Amer.ceram.Soc. 43, 520 (1960)

5o) J.A. Christensen, HW-76559, Hanford Works (Jan.1963) p. 11.5
51) F. Hund u. G. Niessen, Z.Elektrochem. 56, 972 (1952)
52) T.M. Giam u. F. Claisse, J.nuclear Mat. 34, 325 (197o)
53) J. Cohen u. R.M. Berman, sowie die dort zitierten Literaturstellen, J.nuclear Mat. 18, 77 (1966)
54) K. Goto, J.inorg.nuclear Chem. 3o, 21o1 (1968)
55) J.S. Anderson, D.N. Edgington, L.E.J. Roberts u. E. Wait, J.chem.Soc.[London] 1954, 3324
56) H. Furuya, J.nuclear Mat. 34, 315 (197o)
57) D.M. Gruen, J.Amer.chem.Soc. 76, 2117 (1954)
58) J.S. Anderson u. J. Alberman, J.chem.Soc.[London] 1949, (Suppl.Issue) 3o3
59) S. Kemmler-Sack u. W. Rüdorff, Z.anorg.Chem. 354, 255 (1967)
6o) P.W. Selwood, Magnetochemistry, 2nd Ed., New York and London 1956
61) H. Haraldsen u. R. Bakken, Naturwissenschaften 28, 127 (194o)
62) W. Tilk u. W. Klemm, Z.anorg.allg.Chem. 24o, 355 (1939)
63) K. Gotoo, S. Nomura u. K. Naito, J.phys.chem.Solids 26, 1679 (1965)
64) S. Nasu, Jap.J.Appl.Phys. 5, 1oo1
65) M.J.M. Leask, L.E.J. Roberts, A.J. Walter u. W.P. Wolf, J.chem.Soc.[London] 1963, 4788
66) S. Nasu, J.phys.Soc.Japan 19, 1753 (1954)
67) J. Richman, P. Kisliuk u. E.Y. Wong, Phys.Rev. 155, 262 (1967)
68) J.G. Conway, J.chem.Physics 31, 1oo2 (1959)
69) L.P. Varga u. J.D. Brown, J.chem.Physics 52, 433 (197o)
7o) W.H. Zachariasen, Acta crystallogr.[Copenhagen] 1, 265 (1948)
71) A.C. Larson, R.B. Roof jr. u. D.T. Cromer, U.S.At.Energy Commision, LADC-5664 (1962)
72) A.C. Larson, R.B. Roof jr. u. D.T. Cromer, Acta crystalogr. [Copenhagen] 17, 555 (1964)
73) J.C. Eisenstein u. M.H.L. Pryce, J.Res.nat.Bur.Standarts, A 69, 217 (1965)
74) S. Kemmler-Sack, unveröffentlichte Versuche
75) K.A. Hofmann u. K. Höschele, Ber.dtsch.chem.Ges. 48, 2o (1915)

76) W. Rüdorff u. G. Valet, Z.Naturforsch. 7b, 57 (1952)
77) W. Rüdorff u. G. Valet, Z.anorg.allg.Chem. 271, 257 (1953)
78) G. Valet, Diplomarbeit, Tübingen 1951
79) A. Magnéli u. L. Kihlborg, Acta chem.scand. 5, 578 (1951)
8o) G. Brauer u. R. Tiessler, Z.anorg.allg.Chem. 271, 273 (1953)
81) F. Hund, R. Wagner u. U. Peetz, Z.Elektrochem. 56, 61 (1952)
82) T.L. Markin, R.S. Street u. E.C. Crouch, J.inorg.nuclear Chem. 32, 59 (197o)
83) M. Hoch u. F.J. Furman, Thermodynamics 2, 517 (1965)
84) L.M. Engelhardt u. B.N. Figgis, J.chem.Soc. (A) [London] 1969, 2933
85) D.J.M. Bevan, J.inorg.nuclear Chem. 1, 49 (1955)
86) D.J.M. Bevan u. J. Kordis, J.inorg.nuclear Chem. 26, 15o9 (1964)
87) G. Brauer u. K.A. Gingerich, J.inorg.nuclear Chem. 16, 87 (196o)
88) R.D. Shannon u. C.T. Prewitt, Acta crystallogr. [Copenhagen] B 25, 925 (1969)
89) S.F. Bartram, Inorg.Chem. [Washington] 5, 749 (1966)
9o) E.A. Aitken, S.F. Bartram u. E.F. Juenke, Inorg.Chem. [Washington] 3, 949 (1964)
91) S.F. Bartram, E.F. Juenke u. E.A. Aitken, J.Amer.ceram.Soc. 47, 171 (1964)
92) C. Keller, H. Engerer, L. Leitner u. U. Sriyotha, J.inorg. nuclear Chem. 31, 965 (1969)
93) J.Y. Moisan, J. Pannetier u. J. Lucas, C.R.hebd.Séances Acad.Sci. [Paris] 197o, 4o3
94) R. Scholder u. L. Brixner, Z.Naturforsch. 1ob, 178 (1955)
95) C. Brisi, Ricera Sci. 3o, 2376 (196o)
96) W. Rüdorff u. F. Pfitzer, Z.Naturforsch. 9b, 568 (1954)
97) F. Pfitzer, Dissertation, Tübingen 1954
98) R.F. Hill und E.F. Gifford, Report of the Thermionic Conv. Specialist Conference, Schenectady 1963
99) S.M. Lang, F.P. Knudsen, C.L. Fillmore u. R.S. Roth, Natl.Bur.Standarts (U.S.) Circ. 568, 13 (1956)
1oo) P.R. van Loan u. M.R. Chakrabarty, J.Amer.ceram.Soc. 49, 276 (1966)

101) W. Trzebiatowski u. A. Jablonski, Nukleonika [Warschau] 5, 587 (1960)
102) L.E. Marchi, Inorg.Synth. Vol. III, S.169 (1966)
103) D. Greifeneder, Diplomarbeit, Tübingen 1965
104) D. Babel u. D. Greifeneder, Chemie-Ing.-Techn. 39, 812 (1967)
105) P. Kubelka u. F. Munk, Z.Techn.Phys. 12, 593 (1931)
106) P. Kubelka, Opt.Soc.America 38, 448 (1948)

L E B E N S L A U F

Am 27. August 1941 wurde ich, Rüdiger Braun, als einziger Sohn des seit 1943 in Rußland vermißten Finanzangestellten Hans Braun und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Scheiderer, in Gunzenhausen/Mittelfranken geboren.

In Gunzenhausen besuchte ich vom Herbst 1947 bis Juni 1951 die Volksschule. Nach der Wiederverheiratung meiner Mutter mit dem Fotografen Siegfried Schultheiß in Schwenningen besuchte ich die dortige evangelische Volksschule bis Frühjahr 1952, anschließend das math.-naturwissenschaftliche Gymnasium, an dem ich im Frühjahr 1961 die Reifeprüfung ablegte.

Nach einem Jahr Wehrdienst bei der Bundesluftwaffe begann ich an der Universität Tübingen im Sommersemester 1962 das Studium der Chemie und legte im November 1964 die Diplomvorprüfung und im Juli 1967 die Diplomhauptprüfung ab. Unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Walter Rüdorff fertigte ich am Laboratorium für anorganische und analytische Chemie in der Zeit von Oktober 1967 bis Juni 1968 die Diplomarbeit an. Die Doktorarbeit "Magnetische und spektroskopische Untersuchungen in den Systemen UO_2-ThO_2-O_2, UO_2-CeO_2-O_2 und BaO-UO_2-O_2" schloß sich in der Zeit von Oktober 1968 bis Dezember 197o unter der Anleitung von Frau Dr. Sibylle Kemmler-Sack, Universitätsdozentin,und Herrn Professor Dr. Walter Rüdorff an.

Seit Januar 1968 bin ich mit Rosmarie, geb. Hutzel, verheiratet.

Ab Juni 1969 wurde ich mit der Verwaltung einer Assistentenstelle betraut.

Meine akademischen Lehrer waren vor allem die Professoren und Dozenten

D. Babel, E. Bayer, W. Bues, W. von Engelhardt, M. Hanack, S. Haussühl, S. Kemmler-Sack, G. Kortüm, W. Kraus, H. Krüger, H. Mauser, Eu. Müller, D. Oelkrug, G. Opitz, H. Rau, W. Rüdorff, W. Schweizer und E. Stumpp.

Druck: Polyfoto Dr. Vogt KG
Stuttgart 1, Königstraße 51
Telefon 295681

Druck: Polyfoto Dr. Vogt KG
Stuttgart 1, Königstraße 51
Telefon 295681